

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

**HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL DE COLZA PARA A
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL LÍQUIDO**

Susana Isabel Gueifão Ferreira Martins

**Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa,
Faculdade de Ciências e Tecnologia para a obtenção
do grau de Mestre em Energia e Bioenergia**

Orientador: Professora Doutora Filomena Pinto (LNEG)
Co-orientador: Professora Doutora Margarida Gonçalves (GDEH, FCT/UNL)

Lisboa
2010

FICHA TÉCNICA

Título: Hidrogenação de óleo vegetal de colza para a produção de biocombustível líquido

Autor: Susana Isabel Gueifão Ferreira Martins

Objectivo do presente trabalho: Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciência e Tecnologia, para a obtenção do grau de mestre em Energia e Bioenergia

Âmbito do estudo: Trabalho de investigação sobre a produção de um biocombustível resultante da hidrogenação de óleo de colza.

Orientação científica do trabalho: Professora Doutora Filomena Pinto (LNEG)

Co-orientação científica do trabalho: Professora Doutora Margarida Gonçalves (GDEH, FCT/UNL)

Contactos da autora: Telefone: 914348702; Correio electrónico: susimar46@hotmail.com

Local: Lisboa

Ano: 2010

O conteúdo da presente dissertação é da inteira responsabilidade do autor.

Não é autorizada a reprodução, total ou parcial, do conteúdo da presente dissertação, sem a autorização prévia do autor, por escrito.

É autorizada a citação do conteúdo da presente dissertação, desde que acompanhada da respectiva referência bibliográfica, de acordo com as normas internacionais e de citação de trabalhos científicos.

AGRADECIMENTOS

Além de agradecer à instituição LNEG, enquanto entidade que me proporcionou desenvolver esta dissertação gostaria de agradecer:

À Professora Doutora Filomena Pinto, Investigadora Principal do LNEG, pela sua orientação, apoio, motivação e disponibilidade, que sempre com um sorriso, me recebeu e esclareceu todas as dúvidas que foram surgindo. Agradeço também a revisão criteriosa e rigorosa deste trabalho.

À Professora Doutora Margarida Gonçalves, pela sua co-orientação, positivismo, grande dinamismo e disponibilidade para me esclarecer todas as dúvidas que me foram surgindo.

Ao Miguel, bolseiro do LNEG, meu companheiro de ensaios, pela motivação, disponibilidade, ajuda e pelas óptimas discussões, sempre enriquecedoras.

À Andreia, bolseira da FCT, pela disponibilidade e motivação e principalmente pela sua forte colaboração nas análises em GC-MS e em FT-IR.

À Professora Doutora Helena Lopes pela contribuição na realização da análise elementar.

À Sheila, ao Rui e à Márcia que de diferentes formas contribuíram para melhorar este trabalho.

Por fim, ao Luís, aos meus pais e aos meus amigos agradeço carinhosamente a ajuda, o apoio, a paciência, e o constante incentivo transmitidos ao longo da duração deste projecto. Agradeço também, a compreensão pela minha falta de disponibilidade e ausência durante o período de elaboração deste trabalho.

RESUMO

Actualmente, a sociedade depende fortemente do consumo de energia, quer na forma de electricidade, quer como combustíveis líquidos para o sector dos transportes. A produção de energia utiliza maioritariamente fontes fósseis. Devido ao aumento das emissões de CO₂, provenientes da combustão de combustíveis fósseis e à diminuição das reservas acessíveis de petróleo torna-se fundamental o desenvolvimento de alternativas aos combustíveis já existentes. Uma dessas alternativas é a hidrogenação catalítica de óleo vegetal.

Neste processo ocorre a quebra de ligações que envolvem o grupo carboxilo dos triglicéridos formando-se espécies intermédias e hidrocarbonetos que podem ser usados como combustíveis em motores convencionais.

Este trabalho teve como principal objectivo estudar as condições mais propícias para a obtenção de um combustível líquido semelhante ao gasóleo a partir da hidrogenação catalítica em autoclave de óleo de colza.

O óleo de colza foi hidrogenado à pressão inicial de hidrogénio de 1,10 MPa e num intervalo de temperatura que variou entre 200 °C e 400 °C. O tempo de residência variou entre 6 e 180 minutos. A reacção foi realizada quer na ausência, quer na presença de um catalisador comercial, cujos principais constituintes são cobalto e molibdénio. Os produtos gasosos e líquidos foram quantificados por gravimetria. A fase líquida resultante de todos os ensaios realizados foi caracterizada por diversas técnicas, nomeadamente GC-FID (cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama), GC-MS (cromatografia em fase gasosa associada à espectrometria de massa) e FT-IR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier).

À temperatura de 400°C e no tempo de residência de 120 minutos, o rendimento em hidrocarbonetos foi cerca de 92% na presença de catalisador e cerca de 85% na ausência do catalisador. A 180 minutos observou-se um rendimento de 96% na presença de catalisador.

As fases líquidas, que pela análise em GC-FID apresentaram maior percentagem em hidrocarbonetos, foram sujeitas à análise elementar e à análise em FT-IR para confirmar a ocorrência de desoxigenação, e sujeitas à análise em GC-MS para identificar os picos com maior área.

Nas análises efectuadas, confirmou-se que nos ensaios efectuados a 400°C, com catalisador, com um tempo de reacção de 180 minutos, a percentagem em hidrocarbonetos é a mais elevada, no entanto parte dos hidrocarbonetos formados são compostos aromáticos.

Determinou-se a viscosidade e a massa volúmica das fases líquidas com maior quantidade de hidrocarbonetos. A massa volúmica encontra-se dentro dos valores medidos para outros óleos vegetais tratados com hidrogénio, no entanto a viscosidade apresentou valores mais baixos.

Palavras-chave: Hidrogenação, óleo vegetal, biocombustível líquido, óleo vegetal tratado com hidrogénio.

ABSTRACT

Nowadays, modern society relies heavily on energy consumption. in the use of electricity and transportation, using mostly liquid fuels from fossil sources. Due to the increased CO₂ emissions from the combustion of such fuels and the depletion of existing oil reserves, it becomes crucial to develop alternatives to available fuels. One of such alternative is the catalytic hydrogenation of vegetable oil.

The main objective of vegetable oil hydrogenation is the breaking of bonds involving the carboxyl group of triglycerides forming intermediate species and hydrocarbons which can be used as fuels in conventional motors.

It was studied the effect of experimental conditions on rapeseed oil hydrogenation, namely, reaction temperature and reaction time with the aim of selecting the most favourable conditions to convert rapeseed oil into a new fuel similar to gasoil. The performance of a cobalt e molybdenum commercial catalyst was also studied.

Rapeseed oil was hydrogenated at a hydrogen initial pressure of 1,10 MPa. Reaction temperature varied in the range from 200 ° C to 400 ° C, while reaction times between 6 to 180 minutes were tested. The gaseous and liquid products were measured gravimetrically. All the liquid phases were analysed by several techniques, namely GC-FID (gas chromatography with flame ionization detector), GC-MS (gas chromatography with mass spectrometry) and FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy).

The highest hydrocarbons yields were obtained at the highest temperature and reaction times tested. At a temperature of 400 ° C and at the reaction time of 120 minutes hydrocarbons yield was about 92% in catalyst presence, while in the absence of the catalyst this value decreased to 85%. Hydrocarbons yield was even higher when the reaction time of 180 minutes was used, as the value of 96% was observed in the presence of catalyst.

The liquid phases, which by GC-FID analysis showed the highest percentage of hydrocarbons were also subjected to elemental analysis and FT-IR analysis to confirm the

occurrence of deoxygenation. The main chemical compounds present in these products were determined by GC-MS analysis.

In the analyses that were carried out, experiences at 400 °C, with a catalyst, with a reaction time of 180 minutes, confirmed that the hydrocarbons percentage is the highest one, although a part of them are aromatic compounds.

The viscosity and density of liquid phases with higher amounts of hydrocarbons were ascertained. The density was within the expected values for green diesel, but the viscosity values were lower.

Keywords: *Hydrogenation, vegetable oil, green diesel, hydrotreated vegetable oil.*

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

% m/m – Percentagem mássica

% v/v – Percentagem volumétrica

BTL – Biomass – to - líquido

Cat. – Catalisador

m – Massa

n – Quantidade química

FAME - Fatty acid methyl esters

TAG - Triglicéridos

FT-IR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

FID – Detector de ionização de chama

MS – Espectroscopia de massa

GC-FID- Cromatografia em fase gasosa associada ao detector de ionização de chama

GC-MS – Cromatografia em fase gasosa associada à espectrometria de massa

OVH – Óleo vegetal tratado com hidrogénio

PCS – Poder Calorífico Superior

PCI – Poder Calorífico Inferior

IPCC – Intergovernmental Panel Climate Change

EIA – Energy Information Administration

ÍNDICE DE MATÉRIAS

FICHA TÉCNICA	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	IX
ÍNDICE DE MATÉRIAS.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE QUADROS	XXI
1.INTRODUÇÃO	1
1.1. PROBLEMA ACTUAL – DEPENDÊNCIA DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	1
1.1.1. Evolução do consumo mundial de petróleo	1
1.1.2. A situação na União Europeia (UE-27): Políticas e estratégias adoptadas	4
2.ÓLEOS PARA COMBUSTÍVEL: UMA ALTERNATIVA RENOVÁVEL	9
2.1. CULTURAS OLEOGINOSAS	9
2.2. CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS	10
2.2.1. Composição	10
2.2.2. Tratamento	11
2.2.3. Propriedades dos óleos.....	12
2.3. TIPOS DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	14
2.3.1. Biodiesel	15
2.3.2. Óleo vegetal tratado com hidrogénio: OVH	15
2.3.3. Biocombustível em desenvolvimento: Gasóleo Fischer-Tropsch de óleo vegetal	16
2.4. PROPRIEDADES DE UM COMBUSTÍVEL.....	17

3.HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL PARA PRODUÇÃO DE ÓLEO VEGETAL TRATADO COM HIDROGÉNIO.....	21
3.1. REACÇÕES QUÍMICAS	21
3.2. EFEITO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO.....	24
3.3. PROCESSOS TESTADOS E EXISTENTES.....	30
3.4. ANÁLISE DE CICLO DE VIDA.....	32
3.5. JUSTIFICAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO.....	35
4.PARTE EXPERIMENTAL	37
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS	37
4.2. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	38
4.3. MÉTODO EXPERIMENTAL – ENSAIOS DE HIDROGENAÇÃO	41
4.4. ANÁLISE DOS PRODUTOS OBTIDOS	44
4.4.1. Análise da fase gasosa.....	44
4.4.1.1.Determinação do volume.....	44
4.4.1.2.Determinação da massa volúmica	45
4.4.1.3.Determinação do rendimento da fase gasosa.....	46
4.4.2. Análise da fase Líquida.....	46
4.4.2.1.Determinação do rendimento da fase líquida	47
4.4.2.2.Fraccionamento da fase líquida por destilação	47
4.4.2.3.Desaparecimento de triglicéridos – Cromatografia de Camada Fina (TLC)	47
4.4.2.4.Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID)	48
4.4.2.5.Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	49
4.4.2.6.Análise elementar	50
4.4.2.7.Cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS)	50
4.4.3. Determinação da massa volúmica	50
4.4.4. Determinação da viscosidade	51
4.4.5. Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) e do Poder Calorífico Inferior (PSI)	52
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1. ENSAIOS DE HIDROGENAÇÃO	55
5.1.1. Condições operacionais utilizadas	55
5.1.2. Balanço mássico ao reactor.....	57
5.1.3. Rendimento dos produtos de reacção.....	58
5.1.4. Determinação da massa volúmica da fase gasosa	60

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA FASE LÍQUIDA	62
5.2.1. Caracterização funcional.....	62
5.2.1.1. Destilação da fase líquida.....	63
5.2.1.2. Taxa de desaparecimento de triglicéridos	64
5.2.1.3. Perfis de concentração dos diferentes grupos funcionais	65
5.2.1.4. Análise em FT-IR das fases líquidas com maior teor em hidrocarbonetos	74
5.2.2. Composição qualitativa das fases líquidas com maior teor em hidrocarbonetos	77
5.2.2.1. Composição qualitativa em compostos aromáticos	80
5.2.2.2. Composição qualitativa em hidrocarbonetos.....	82
5.2.3. Percentagem de desoxigenação do óleo vegetal (O/C, H/C) e determinação do PCS e do PCI..	
.....	83
5.2.4. Propriedades físicas: massa volúmica e viscosidade.....	86
6.CONCLUSÕES PRINCIPAIS	89
7.TRABALHO FUTURO	93
8.BIBLIOGRAFIA	95
ANEXOS I – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO DURANTE OS ENSAIOS	99
ANEXO II – CROMATOGRAMAS DAS FASES LÍQUIDAS ANALISADAS EM CG-FID	107
ANEXO III – CROMATOGRAMAS DAS FASES LÍQUIDAS ANALISADAS EM GC-MS.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Evolução do consumo mundial de petróleo desde 1980 até 2009 (adaptado: EIA, 2010).....	2
Figura 1.2 -Distribuição mundial do consumo de petróleo em 2008 (Adaptado: EIA, 2008).	2
Figura 1.3 – Evolução das emissões de CO ₂ na atmosfera (adaptado: EIA, 2010).	3
Figura 1.4 - Comparação entre a evolução do consumo de petróleo com as emissões de CO ₂ na UE-27 (adaptado: EIA, 2010).	4
Figura 2.1 - Esquema representativo das transformações do óleo vegetal em combustíveis.	14
Figura 3.1 - Esquema das reacções de hidrogenação, hidrodessoxigenação e descarboxilação de triglicéridos (Huber <i>et al.</i> 2007).	22
Figura 3.2 – Possível mecanismo de formação de compostos cíclicos durante a hidrogenação de óleo vegetal (da Rocha, 1993).	26
Figura 3.3 - Diagrama simplificado do processo de hidrogenação da tecnologia <i>Ecofining</i> (Kalnes <i>et al.</i> 2009).	30
Figura 3.4 – Esquema representativo do ciclo de vida do óleo vegetal tratado com hidrogénio (Svanstrom <i>et al.</i> 2010).	32
Figura 4.1 – Óleo de colza utilizado na parte experimental deste trabalho.	37
Figura 4.2 - Autoclave de 1 Litro fornecida por <i>Parr Instruments</i> , tal como foi adquirida.	38
Figura 4.3 - Autoclave de 1 Litro fornecida pela <i>Parr Instruments</i> , após as alterações efectuadas.....	39
Figura 4.4 - Sistema de selagem da autoclave.	40

Figura 4.5 – Controlador da autoclave.....	40
Figura 4.6 - Evolução típica da temperatura durante um ensaio na autoclave.	43
Figura 4.7 - Evolução típica da pressão durante um ensaio na autoclave.....	43
Figura 4.8 – Contador de gases.....	45
Figura 4.9 – Densímetro de gases usado para determinar a massa volúmica do gás pela Norma IP 59 – Método C.....	45
Figura 4.10 – Destilador para separação das fracções líquidas segundo as normas NP 1336 e ASTM D86.....	47
Figura 4.11 – Esquema do viscosímetro.	51
Figura 5.1 – Variação do rendimento mássico de líquidos e gases com a variação da temperatura de reacção.	59
Figura 5.2 – Variação do rendimento mássico de líquidos e gases coma variação do tempo de reacção.....	59
Figura 5.3 – Alteração da massa volúmica da fase gasosa com a temperatura dos ensaios realizados na presença de catalisador com um tempo de reacção de 6 minutos.....	61
Figura 5.4-Evolução da massa volúmica da fase gasosa com o tempo de reacção dos ensaios realizados a 400°C com e sem catalisador.	62
Figura 5.5– Curvas de destilação obtidas para as fases líquidas dos ensaios realizados sem catalisador, com duração de 6 minutos a 300, 350 e 400 °C.....	63
Figura 5.6 – Perfil cromatográfico do óleo de colza e do óleo tratado com hidrogénio a 300°C e a 350°C.	64
Figura 5.7– Perfil cromatográfico do biodiesel e do óleo tratado com hidrogénio a 300°C e a 350°C.	65
Figura 5.8 – Taxa de conversão de triglicéridos em todos os ensaios efectuados com catalisador.	67
Figura 5.9 – Taxa de conversão de triglicéridos em todos os ensaios efectuados sem catalisador.	67

Figura 5.10 – Estudo do efeito da temperatura em reacções com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.....	68
Figura 5.11 – Estudo do efeito da temperatura em reacções com tempo de reacção de 6 minutos na ausência de catalisador.	70
Figura 5.12 – Estudo do efeito do tempo de reacção em ensaios com temperatura de 400°C na presença de catalisador.....	70
Figura 5.13 – Estudo do efeito do tempo de reacção em ensaios com temperatura de 300°C na presença de catalisador.....	71
Figura 5.14 - Estudo do efeito da temperatura em reacções com tempo de reacção de 6 minutos na ausência de catalisador.	72
Figura 5.15 – Estudo do efeito do tempo de reacção em ensaios realizados a 400 °C na ausência e na presença de catalisador.	73
Figura 5.16 – Formação de hidrocarbonetos em todos os ensaios efectuados com catalisador.	74
Figura 5.17 – Espectro de FT-IR do óleo de colza.	75
Figura 5.18 - Espectro de FT-IR da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador, a 400 °C com tempo de reacção de 120 minutos.	75
Figura 5.19 - Espectro de FT-IR da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador, a 400 °C com tempo de reacção de 180 minutos.	76
Figura 5.20 - Espectro de FT-IR da fase líquida resultante do ensaio realizado na ausência de catalisador, a 400 °C com tempo de reacção de 120 minutos.	76
Figura 5.21 – Variação da percentagem relativa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, álcoois e ésteres obtida nos ensaios realizados a 400°C, na presença de catalisador.	78
Figura 5.22 - Variação da percentagem relativa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, álcoois e ésteres obtida nos ensaios realizados a 400°C, com tempo de reacção de 120 minutos na presença e ausência de catalisador.	79
Figura 5.23- Evolução dos grupos de isómeros de aromáticos com o aumento do tempo de reacção nos ensaios realizados com catalisador, a 400°C (M – Massa Molecular).	80

Figura 5.24 – Composição qualitativa das fases líquidas resultantes dos ensaios realizados a 400 °C, com um tempo de reacção de 120 minutos, na presença e ausência de catalisador.	81
Figura 5.25 - Percentagem relativa dos hidrocarbonetos identificados nas fases líquidas resultantes dos ensaios realizados a 400°C, com tempos de reacção de 6, 25, 120, e 180 minutos na presença de catalisador e com o tempo de reacção de 180 minutos na ausência de catalisador.	82
Figura AII. 1 - Cromatograma do óleo de colza.	107
Figura AII. 2 – Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 200 °C, com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.	108
Figura AII. 3 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 200 °C, com tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.	108
Figura AII. 4 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 300 °C, com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.	109
Figura AII. 5 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 300 °C, com tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.	109
Figura AII. 6 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 350 °C, com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.	110
Figura AII. 7 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.	110
Figura AII. 8 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 25 minutos na presença de catalisador.	111
Figura AII. 9 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.	111
Figura AII. 10 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 180 minutos na presença de catalisador.	112
Figura AII. 11 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 120 minutos na ausência de catalisador.	112

Figura AIII. 1 - Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador a 400°C, com tempo de reacção de 6 minutos.	113
Figura AIII. 2 - Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador a 400°C, com tempo de reacção de 25 minutos.	114
Figura AIII. 3 - Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador a 400°C, com tempo de reacção de 120 minutos.	114
Figura AIII. 4 – Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador a 400°C, com tempo de reacção de 180 minutos.	115
Figura AIII. 5 - Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na ausência de catalisador a 400°C, com tempo de reacção de 120 minutos.	115

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1.1 - Produção e consumo (milhares de barris /dia) de biocombustíveis na EU-27 desde 2005 (adaptado: EIA, 2010).....	7
Quadro 2.1 - Tipo de ácidos gordos existentes em alguns óleos refinados (colza, girassol, soja, purgueira e palma) (Mikulec <i>et al.</i> 2010) (Rei 2007).....	11
Quadro 2.2-Propriedade químicas de alguns óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel (Prelhaz 2009).	12
Quadro 2.3 - Propriedades do óleo vegetal tratado com hidrogénio, gasóleo Europeu EN 590:2004 e biodiesel de óleo de colza (Aatola <i>et al.</i> 2008).	19
Quadro 3.1 - Reacções obtidas na simulação de uma situação de equilíbrio de hidrogenação de óleo de palma catalisada com NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ a pressões entre 40 bar e 90 bar, num reactor de leito gotejante (Guzman <i>et al.</i> 2010).	24
Quadro 3.2 - Experiências efectuadas e principais resultados.	28
Quadro 3.3 - Reagentes e produtos resultantes da hidrogenação pela tecnologia <i>Ecofining</i> (Kalnes <i>et al.</i> 2009).....	31
Quadro 3.4 - Emissões de GEE's de biodiesel (FAME) e óleo vegetal tratado com hidrogénio (OVH) em cada fase gCO ₂ equivalente/MJ (Garraín 2010).....	33
Quadro 3.5 – Estudo e respectiva fonte utilizada na análise do ciclo de vida dos três combustíveis.	34
Quadro 3.6 - Total de energia não renovável (GJ/t) poupada em comparação com o gasóleo (Kalnes 2008).....	34
Quadro 3.7 - Total de gases de efeito de estufa não emitidos (toneladas de CO ₂ eq./t) em comparação com o gasóleo (Kalnes 2008).	35
Quadro 4.1 – Condições operacionais seleccionadas para cada ensaio experimental.	42

Quadro 4.2 – Concentrações dos padrões injectados.....	49
Quadro 5.1 – Temperatura e pressão média durante o tempo de reacção, velocidade de aquecimento e tempo de aquecimento de cada ensaio.....	56
Quadro 5.2 – Massa inicial de óleo e de hidrogénio e massa de líquido e gás obtidas no final da reacção.	58
Quadro 5.3 – Massa volúmica da fase gasosa obtida em cada ensaio.	60
Quadro 5.4 – Tempo de retenção de cada grupo funcional e intervalo estabelecido para cada grupo funcional.....	66
Quadro 5.5 – Teor em carbono, hidrogénio, azoto e oxigénio obtidos pela análise elementar. O teor em oxigénio foi determinado por diferença	84
Quadro 5.6 – Poder Calorífico Superior (MJ/kg) determinado pela equação de Dulong..	85
Quadro 5.7 – Poder Calorífico Inferior de óleo vegetal tratado com hidrogénio (Comissão, 2010), NExBTL (Hodge, 2006), Green Diesel (Klanes T., 2008), Biodiesel (Klanes T, 2008) e do Gasóleo segundo a norma EN 590.....	86
Quadro 5.8 – Massa volúmica e viscosidade das fases líquidas dos ensaios realizados a 400 °C com e sem catalisador.	86
Quadro 5.9 – Comparação da massa volúmica e da viscosidade das fases líquidas resultantes dos ensaios realizados a 400 °C, na presença de catalisador com tempos de reacção de 120 e 180 minutos com os valores do gasóleo, biodiesel e óleo vegetal tratado com hidrogénio.	87

1. INTRODUÇÃO

1.1. PROBLEMA ACTUAL – DEPENDÊNCIA DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

1.1.1. Evolução do consumo mundial de petróleo

Em virtude do petróleo ser a principal matéria-prima energética e industrial e estando distribuído de forma bastante desigual no planeta, tornou-se a mais importante substância negociada entre países e corporações, e tem sido, a partir do século XX, um factor político importante, causador de crises entre os governos, bem como gerador de graves conflitos militares e sociais. Devido aos avanços tecnológicos que se têm sentido ao longo destes dois séculos, o consumo de energia tornou-se, não só um pilar de sobrevivência humana mas também um veículo de adaptação e modernização das sociedades, garantindo os padrões de qualidade de vida almejada pelas sociedades modernas.

Actualmente, o sector dos transportes ainda depende de forma significativa deste combustível fóssil. O facto de os combustíveis alternativos ainda estarem em fase de desenvolvimento e de serem mais escassos neste sector do que noutras áreas de utilização de energia, tem levado a um aumento muito significativo na procura de combustíveis fósseis (Figura 1.1). Relacionados com este aspecto colocam-se problemas políticos, económicos e ambientais a curto e longo prazo.

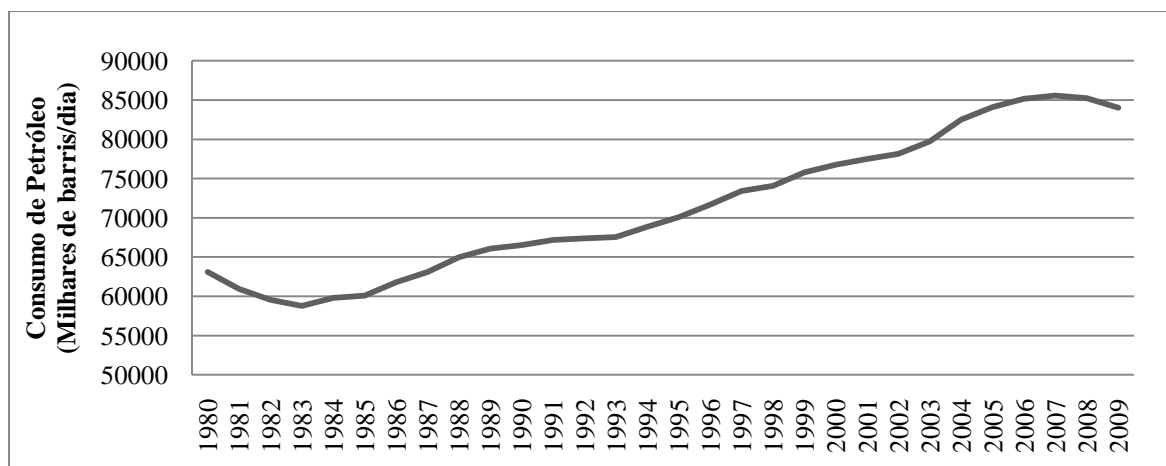


Figura 1.1 - Evolução do consumo mundial de petróleo desde 1980 até 2009 (adaptado: EIA, 2010).

Comparando com 1980, em que o consumo mundial se situava nos 63,1 milhões barris diários, o consumo desta matéria-prima tem aumentado significativamente até 2007 (85,6 milhões de barris diários), ano a partir do qual se tem observado um ligeiro decréscimo (EIA, 2010)

A distribuição mundial do consumo deste combustível, no fim de 2008 está representada na Figura 1.2 na qual se observa que os principais consumidores de petróleo são os Estados Unidos e a China, país emergente com uma taxa de crescimento económico bastante elevada. Embora a China apresente consumos de carvão para fins energéticos superiores aos de petróleo, devido às grandes reservas de carvão que possui.

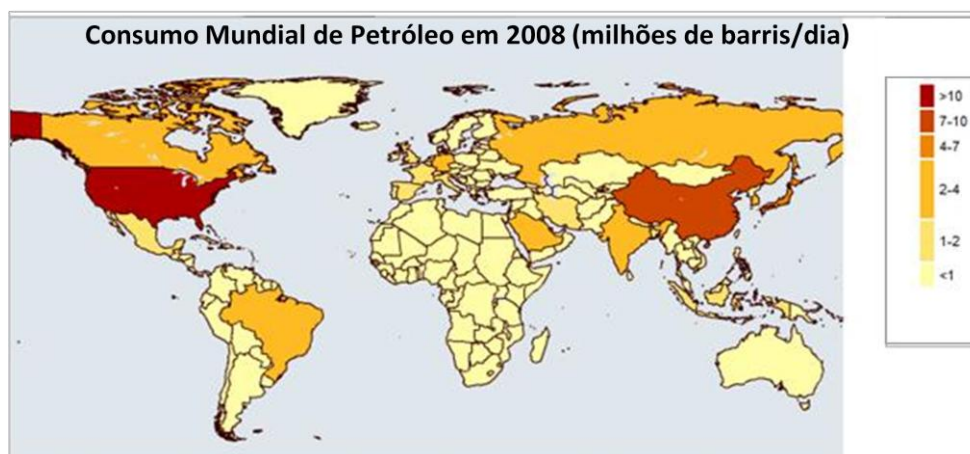


Figura 1.2 -Distribuição mundial do consumo de petróleo em 2008 (Adaptado: EIA, 2008).

Segundo um dos estudos realizados pela agência internacional de energia prevê-se, até 2035, uma quebra significativa em alguns locais do planeta, nomeadamente na Europa, na produção do petróleo (EIA, 2010). Tal cenário, associado à recente subida dos preços desta matéria-prima, leva a que alguns países da União Europeia, nomeadamente a

Dinamarca, estejam a reunir condições para que a curto prazo não exista qualquer dependência energética em relação a este combustível.

Para além das razões apresentadas, que permitem que os biocombustíveis, com processos produtivos caros, possam competir no mercado, outra razão que apela ao rápido desenvolvimento de outras alternativas ao petróleo é o facto da população mundial estar a aumentar implicando um aumento das necessidades energéticas do planeta. A isto acresce a cada vez maior importância dos chamados países emergentes – além da já citada China, temos também a Índia e o Brasil – com taxas de crescimento económico, populacional e de níveis de qualidade de vida muito elevadas, que exigem um consumo de energia cada vez maior.

O aumento do consumo de combustíveis fósseis, incluindo os derivados do petróleo implica o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera (Figura 1.3). Comparando a quantidade de CO₂ emitida desde 1980, observa-se que as emissões a nível mundial, devido ao consumo de petróleo, evoluíram de 8,8 mil milhões de toneladas para cerca de 11 mil milhões de toneladas em 2008. Tal como o consumo de petróleo, o pico de emissões deste gás verificou-se em 2007 sendo o valor emitido de cerca de 11,3 mil milhões de toneladas (EIA, 2010).

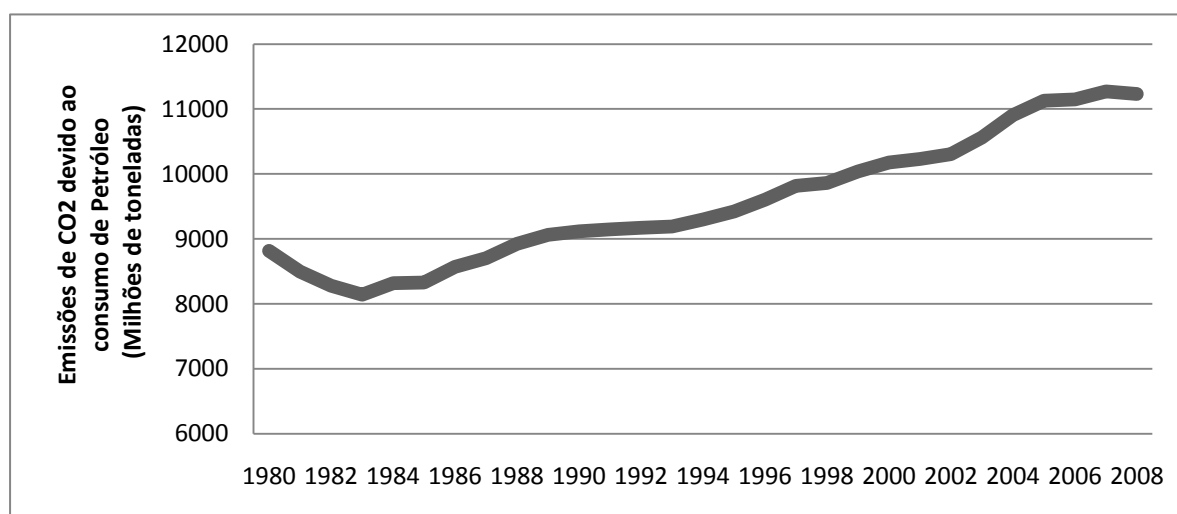


Figura 1.3 – Evolução das emissões de CO₂ na atmosfera (adaptado: EIA, 2010).

Segundo um documento do IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) a combustão de substâncias derivadas do petróleo, conjuntamente com outros processos industriais e agrícolas, estão a contribuir para o aquecimento rápido do planeta através das emissões de Gases de Efeito de Estufa (GEE's). Cerca de 30% das emissões de dióxido de carbono nas nações industrializadas, são causadas pelo sector dos transportes (Ecofys 2004).

A temperatura média global do planeta subiu cerca de 0,8 °C desde a revolução pré-industrial no século XIX e alguns modelos climáticos referenciados pelo IPCC projectam que as temperaturas globais da superfície terrestre provavelmente aumentarão no intervalo de 1,1 a 6,4 °C entre 1990 e 2100 (Solomon, *S et al*, 2007).

Para evitar os piores efeitos associados às alterações climáticas é necessário evitar a existência de concentrações de dióxido de carbono na atmosfera inferiores a 350 ppm, já que tal aumento provoca um aumento da temperatura superior a 2 °C (Baer *et al*. 2009). Se nada for feito, em 2035 estima-se que o ar terá uma concentração de 550 ppm de CO₂ equivalentes (Metz B. *et al*, 2007). A dinâmica de absorção de dióxido de carbono pelos oceanos, solos e florestas obriga a uma diminuição de cerca de 60 a 80 % de todo o tipo de emissões destes gases até 2050 (Parlamento Europeu, 2009). Os 50 ppm de CO₂ equivalentes de outros GEE's que incluem metano, óxido nitroso e outros gases industriais também necessitam de ser reduzidos.

1.1.2. A situação na União Europeia (UE-27): Políticas e estratégias adoptadas

Na UE-27 o consumo de petróleo teve grandes oscilações nos últimos 30 anos. No entanto, o perfil da evolução é bastante semelhante ao perfil de evolução do consumo mundial. Entre 1986 e 1998 observou-se um aumento considerável devido à entrada de novos países na União Europeia durante este período e às oscilações do preço do petróleo (Figura 1.4).

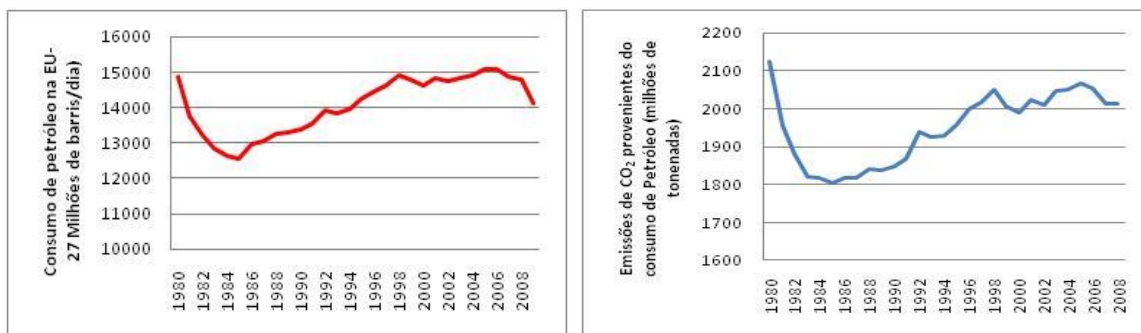


Figura 1.4 - Comparação entre a evolução do consumo de petróleo com as emissões de CO₂ na UE-27 (adaptado: EIA, 2010).

Entre 1999 e 2007, a dependência energética na UE - 27 continuou a crescer, atingindo 53,1% em 2007. No mesmo período, o consumo final de energia na UE-27 aumentou 5%, sendo, em 2007, o sector dos transportes responsável por aproximadamente 32% desse

consumo. Os transportes rodoviários são responsáveis por mais de 80% da energia consumida neste sector (Comissão 2010).

Com base nos dados da EIA, observa-se que 2005 foi o ano em que, na Europa, o consumo de petróleo – matéria-prima mais utilizada na produção de combustíveis líquidos no sector dos transportes – atingiu o seu máximo: 15 milhões de barris diários. Esse valor diminuiu para cerca de 14 milhões em 2008, traduzindo-se num decréscimo de 2,5%. Esta diminuição reflecte-se na diminuição das emissões de CO₂ que diminuíram cerca de 0,24 % relativamente a 2005.

As oscilações nas emissões de CO₂ ocorridas nos mesmos períodos (Figura 1.4), têm um perfil idêntico, ao perfil do consumo de petróleo, como seria de esperar.

Deste modo, as alterações climáticas, o aumento do preço do petróleo e a segurança do abastecimento energético conduziram ao crescente interesse sobre o potencial de utilização dos biocombustíveis como substitutos dos combustíveis derivados do petróleo. Os biocombustíveis ao poderem ser utilizados nos veículos que actualmente se encontram em circulação, tornam-se numa aposta óbvia para o cumprimento da meta comunitária para o sector dos transportes.

A Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009, estabeleceu que os Estados-Membros deviam aprovar e apresentar à Comissão Europeia um Plano Nacional de Acção para as Energias Renováveis (PNAER) que fixa os objectivos nacionais de cada Estado-Membro relativos à quota de energia proveniente de fontes renováveis consumida nos sectores dos transportes, da electricidade e do aquecimento e arrefecimento em 2020.

Assim, a política energética nacional, tendo em consideração a contribuição das Fontes de Energias Renováveis (FER), tem como principais objectivos (Comissão 2010):

- Garantir o cumprimento dos compromissos nacionais no contexto das políticas europeias de energia e de combate às alterações climáticas, permitindo que em 2020, 31% do consumo final bruto de energia, 60% da electricidade produzida e 10% do consumo de energia no sector dos transportes rodoviários tenham origem em fontes renováveis;
- Reduzir a dependência energética do exterior, baseada no consumo e importação de combustíveis fósseis, para cerca de 74% em 2020, a partir de uma crescente utilização de recursos energéticos endógenos.

- Reduzir em 25% o saldo importador energético (cerca de 2 000 milhões €) com a energia produzida a partir de fontes endógenas, possibilitando uma redução de importações estimada em 60 milhões de barris de petróleo.

A meta de 31% para a quota de energias renováveis no consumo final bruto de energia para Portugal, a ser atingida em 2020, implica um aumento de 11,3% face ao valor registado no ano base 2005, que foi de 19,8%. Actualmente a quota das FER no sector dos transportes é de 5%. A meta de 10% de FER no sector dos transportes será cumprida com 81% de biocombustíveis. Para esse cumprimento as novas medidas do PNAER são as seguintes (Comissão 2010):

- Transpor e aplicar em Portugal, as directivas e as melhores práticas relativas aos biocombustíveis e definir o modelo para os biocombustíveis pós-2010.
- Promover a utilização de recursos endógenos para a produção de biocombustíveis, estreitando a ligação com a agricultura nacional e as soluções ligadas aos biocombustíveis de segunda geração.
- Montar a nova entidade certificadora da introdução de biocombustíveis (para permitir o acesso aos mecanismos de apoio financeiro para que possam ser contabilizados para efeitos de cumprimento das quotas de incorporação mínimas previstas na legislação nacional que terão obrigatoriamente de cumprir a legislação em vigor respeitante aos critérios de sustentabilidade).

A redução de emissões de gases com efeito de estufa resultante da utilização de biocombustíveis deve ser, pelo menos, de 35 % (Comissão 2010). Com a publicação do Decreto-Lei nº 49/2009 de 26 de Fevereiro ficou estabelecida uma obrigação de incorporação de biocombustíveis no gasóleo rodoviário de uma percentagem em volume de 6% em 2009 e de 7% em 2010, tendo em conta o teor máximo de biodiesel (FAME) permitido pela EN 590 para o gasóleo rodoviário. Tendo em conta que o mecanismo de apoio aos biocombustíveis vigente termina a 31 de Dezembro de 2010, encontra-se em fase de elaboração um novo mecanismo, a vigorar até ao final de 2020, que será orientado pelos seguintes princípios gerais (Comissão 2010):

- Apresentação, por parte das empresas dos títulos de incorporação de biocombustíveis no consumo em quantidade equivalente a uma determinada percentagem de incorporação, devidamente certificada, em teor energético, a estabelecer para cada ano;
- Mecanismo de apoio à utilização de biocombustíveis produzidos a partir de resíduos, detritos, material celulósico não alimentar e material lenhocelulósico,

bem como da utilização de matéria-prima endógena não alimentar, como incentivo ao aparecimento de novas matérias-primas que não exerçam pressão na indústria alimentar;

- Manutenção do regime de apoio aos pequenos produtores dedicados.

Tendo em consideração a procura de biomassa para os diferentes sectores, é expectável que o país possa satisfazer a maioria das necessidades com recurso à oferta interna de matéria-prima. A única excepção é no sector dos transportes, em particular na produção de biocombustíveis, onde o recurso à importação deverá atingir um valor relativamente significativo. Efectivamente, em 2020, estima-se que as importações para esta utilização deverão atingir mais de 90% da matéria-prima utilizada na produção de biocombustíveis. Em termos globais, no entanto, as importações não deverão representar muito mais do que 10% das necessidades totais de biomassa, estimando-se um valor de 12% para 2020 (Comissão 2010)

Considerando que no sector dos transportes, o perfil de consumo de combustíveis em Portugal privilegia claramente o gasóleo, e atendendo a que o aparelho refinador nacional produz, para esse mesmo mercado, um excesso de gasolina e um deficit de gasóleo, Portugal fundamenta a sua aposta nos biocombustíveis na produção de substitutos de gasóleo.

Tendo em conta a capacidade de produção de biocombustíveis instalada em Portugal (biodiesel) e a sua sinergia com a indústria de alimentação animal, que aproveita parte dos seus excedentes como matéria-prima para a indústria dos biocombustíveis, Portugal está a definir mecanismos de apoio que garantam a sua utilização (Comissão 2010).

Nos últimos cinco anos na UE-27, a produção e o consumo de biocombustíveis aumentaram cerca de 300% e 400%, respectivamente (Quadro 1.1).

Quadro 1.1 - Produção e consumo (milhares de barris /dia) de biocombustíveis na EU-27 desde 2005 (adaptado: EIA, 2010).

Ano	2005	2006	2007	2008	2009
Produção (barris/dia)	82,00	140,46	167,91	201,70	234,83
Consumo (barris/dia)	75,92	134,38	185,78	239,44	284,99

Segundo a Comissão, em 2007, na EU, a utilização de biocombustíveis nos transportes rodoviários foi de 2,6 %. O biodiesel representou 75 % dos combustíveis renováveis nos transportes, tendo sido importado 26 % do biodiesel consumido (SEPI, 2010).

Em 2009, a União Europeia produziu cerca de 14% dos biocombustíveis produzidos mundialmente, correspondendo este valor a cerca de 12 300 m³ (EIA, 2010) Os principais produtores são a Alemanha e a França, seguidos da Espanha e da Itália. Em França e na Alemanha, a produção constitui cerca de 45 % da produção da EU e Portugal produz apenas cerca de 2%. No que respeita ao consumo, a França e a Alemanha são os países que apresentam maiores consumos deste tipo de combustíveis.

2. ÓLEOS PARA COMBUSTÍVEL: UMA ALTERNATIVA RENOVÁVEL

2.1. CULTURAS OLEOGINOSAS

“O uso de óleos vegetais para combustíveis de motores pode parecer insignificante hoje em dia. Mas, com o decorrer do tempo, tais óleos podem tornar-se tão importantes como o petróleo e os produtos derivados do carvão - alcatrão dos tempos presentes.” Estas foram palavras escritas por Rudolf Diesel, no prefácio da sua patente de 1912 (Ecofys 2004).

As culturas oleoginosas como o girassol, a palma, a colza, a soja e a purgueira (*Jatropha curcas*), têm um elevado conteúdo de gordura vegetal, e podem ser utilizadas na produção de óleo alimentar ou na produção de biocombustíveis. Factores como o tipo de solo, o clima e a economia determinam o tipo de cultura de maior interesse para a produção de biocombustíveis. Nos Estados Unidos, o óleo de soja é considerado como o que tem maior interesse para este tipo de produção, enquanto que nos países tropicais, predomina o óleo de palma, no Norte da Europa impera a colza e na zona mediterrânica existem as melhores condições para o cultivo do girassol.

Embora na generalidade dos países mais desenvolvidos seja difícil conseguir a auto-suficiência em biocombustíveis, para cumprir as metas estabelecidas, torna-se fundamental a utilização de matéria-prima nacional, não só para contribuir para a independência energética, mas também para a fixação de CO₂ na biomassa produzida e para o bem-estar social, através de novas oportunidades de mercado para a agricultura e criação de postos de trabalho. Com o objectivo de diminuir os inconvenientes associados aos biocombustíveis, nomeadamente, o custo de produção, a baixa eficiência energética e a utilização de mesmas matérias-primas também utilizadas na alimentação, tem sido desenvolvida em Portugal trabalhos de investigação com as culturas de colza, de cardo e de purgueira para a produção de biodiesel (Lourenço M, 2008).

Apesar de a colza não ser tradicional no Sul da Europa e ter menos procura do que o girassol para fins alimentares, poderá ser uma alternativa interessante para a produção de biocombustíveis em Portugal pois o seu óleo é dos melhores para esta finalidade. Nas condições ambientais do nosso país, a cultura semeada em Outubro pode entrar em floração no fim de Fevereiro, o que lhe dá menores probabilidades de sofrer de carência hídrica. As produtividades da colza poderão atingir os valores de 2-2,5 t ha⁻¹, enquanto que para o girassol não é fácil alcançar 1,5 t ha⁻¹. (Lourenço M, 2008)

2.2. CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS

2.2.1. Composição

Um óleo vegetal típico contém cerca de 78% em massa de carbono, 10% de hidrogénio e cerca de 12 % m/m de oxigénio (Kalnes *et al*, 2009) sendo constituído maioritariamente (95 a 97%) por moléculas de triglicéridos. A restante percentagem são diglicerídeos, fosfolipídeos, ácidos gordos livres e alguns metais. Os óleos refinados contêm mais do que 99% de triglicéridos.

Tanto os ácidos gordos como os triglicéridos (TAG) contêm cadeias longas de hidrocarbonetos que são parcialmente insaturados e constituídos por um número de átomos de carbono semelhante ao das moléculas que constituem maioritariamente os combustíveis convencionais. Com a adição de metanol ou de hidrogénio poderá ser produzido o combustível a ser utilizado. O tipo de TAG existente difere de óleo para óleo (Quadro 2.1) sendo as cadeias insaturadas predominantes na sua constituição. Na designação de Cn:x apresentada para os ácidos gordos, o n representa o número de átomos de carbono e o x o número de insaturações.

Quadro 2.1 - Tipo de ácidos gordos existentes em alguns óleos refinados (colza, girassol, soja, purgueira e palma)
(Mikulec *et al.* 2010) (Rei 2007).

Ácido gordo (% m/m)	Óleo de colza refinado	Óleo de girassol refinado	Óleo de palma refinado	Óleo de soja refinado	Óleo de purgueira refinado
C14:0	0,06	0,07	1,00	0,00	0,00
C14:1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C16:0	4,64	6,15	35,40	15,18	0,00
C16:1	0,24	0,07	0,30	0,00	4,2
C18:0	1,96	3,80	3,80	13,57	6,9
C18:1	63,47	22,09	45,10	21,88	43,1
C18:2	20,01	66,62	13,40	53,35	34,3
C18:3	6,97	0,12	0,30	6,06	0,00
C20:0	0,60	0,25	0,30	0,00	1,4
C20:1	1,18	0,23	0,00	0,00	0,00
C22:0	0,15	0,05	0,00	0,00	0,00
C22:1	0,07	0,08	0,00	0,00	0,00
C24:0	0,13	0,03	0,00	0,00	0,00
C24:1	0,14	0,18	0,00	0,00	0,00

Os óleos vegetais como produtos naturais que são, comportam-se como produtos biodegradáveis, o que se pode tornar um obstáculo ao seu uso como combustível, porque os processos de oxidação e polimerização podem iniciar-se nos tanques de armazenamento. A vida máxima de armazenamento dos óleos vegetais permanece limitada de 6 a 12 meses (Ecofys, 2004).

2.2.2. Tratamento

Na produção industrializada, um procedimento de extracção adicional é efectuado ao resíduo da planta, depois da extracção mecânica. Utilizam-se solventes para separar o óleo do resíduo esmagado, e de seguida, os solventes e o óleo são separados. Este

procedimento aumenta ainda mais o rendimento do óleo utilizável, embora o óleo tenha de passar através de uma purificação intensa depois deste tratamento. As fábricas de óleo industriais, com esta gestão de processo, têm um rendimento até 99%, processando até 4000 toneladas de sementes de óleo por dia. A seguir à extracção, há um processo intensivo de purificação do óleo vegetal natural, em que os sólidos remanescentes no óleo são retirados (Ecofys 2004).

A colza é uma planta oleosa com pequenas sementes escuras e com um teor em óleo de 1045 kg/ha (Svanstrom *et al*, 2010). Após a colheita, as sementes são secas e transportadas para o extractor, o óleo é prensado e posteriormente extraído, usando hexano como solvente. Os restos da farinha da colza são usados como alimentação animal natural, na criação de gado. A venda deste resíduo como alimento animal é essencial para melhorar a economia da produção do óleo de colza. São produzidos cerca de 1900 kg de farinha por hectare de campo (Ecofys 2004).

2.2.3. Propriedades dos óleos

Cada tipo de óleo origina um tipo de biocombustível com características próprias e diferentes. Existem parâmetros que devem ser controlados nos óleos, porque podem influenciar o desempenho do biocombustível produzido. Os principais parâmetros a controlar são: a massa volúmica, o teor de sólidos, as propriedades a frio (“*cold test*” a 0°C), o índice de acidez, o índice de iodo e o teor de água. No Quadro 2.2 são apresentadas algumas das propriedades de alguns óleos vegetais mais utilizados.

Quadro 2.2-Propriedade químicas de alguns óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel (Prelhaz 2009).

Parâmetro	Óleo de colza	Óleo de girassol	Óleo de soja	Óleo de purgueira
Índice de acidez	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	1-38,2
Índice de iodo	94-113	118-144	114-138	90,8-112,5
Viscosidade (40°C)	74	66	63,5	40,4
Massa volúmica	0,92	0,93	0,93	0,917-0,923
Índice de cetano	49	35,5	38,5	51
Enxofre (%)	<10ppm	<10ppm	<10ppm	0,13-0,16
PCI (MJ/kg)	37,6	37,1	37,1	39,64

A massa volúmica permite comparar o valor obtido com os valores para cada tipo de óleo e afirmar se o mesmo se encontra dentro do previsto ou não. A massa volúmica fornece também informações logísticas (confirmação do volume/peso face ao valor facturado).

O teor de sólidos vai indicar qual a quantidade de sólidos que existem no óleo, qual o preço que se está a pagar efectivamente pelo mesmo e com que frequência é necessário efectuar a limpeza dos filtros do motor.

Relativamente às propriedades a frio, o “*cold test*” é um parâmetro que consiste em deixar uma amostra de óleo a 0°C durante 5 horas e meia e posteriormente observar o aspecto do mesmo. Ao fim destas 5 horas e meia é de esperar que o óleo se apresente límpido; caso o mesmo se apresente turvo, também é indicativo da presença de ceras (Rei, 2007)

O índice de acidez é um parâmetro muito importante quando se pretende produzir biodiesel, pois indica qual a quantidade de catalisador que é necessário adicionar para neutralizar os ácidos gordos livres existentes no óleo. Num óleo com uma acidez elevada, terá de utilizar-se uma maior quantidade de catalisador, o que vai fazer com que os custos de produção aumentem. Os ácidos gordos reagem com o catalisador básico formando sabão (Prelhaz, 2009). A purgueira tem um óleo com um índice de acidez elevado, quando comparado com as outras culturas mais utilizadas para produzir biocombustíveis (Quadro 2.2).

A água existente no óleo pode diminuir a actividade do catalisador (Knothe, 2010), o que faz deste parâmetro um aspecto a ter em conta, pois vai indicar qual a quantidade de catalisador que é necessário adicionar.

O índice de iodo é um indicador geralmente usado para determinar o nível de insaturação do óleo. Este parâmetro descreve o índice de ácidos gordos insaturados e é dependente apenas da origem do óleo vegetal. O biocombustível obtido deve ter valores semelhantes aos do óleo. Um índice de iodo elevado significa que o óleo contém muitos átomos de carbono com ligações duplas entre si. Os óleos de colza e de purgueira são os que apresentam valores mais vantajosos deste parâmetro, em virtude de possuírem o índice mais baixo (Quadro 2.2).

2.3. TIPOS DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Hoje em dia, já existe grande variedade de biocombustíveis líquidos, entre os quais se destacam pela produção e consumo, o biodiesel, proveniente do óleo vegetal de diferentes tipos de culturas energéticas e o bioetanol, proveniente maioritariamente da cana-de-açúcar. As gorduras animais não têm sido utilizadas como matéria-prima de biocombustíveis, dado que apresentam um nível de saturação mais elevado. A saturação das cadeias de ácidos gordos implica a solidificação do combustível a temperaturas mais elevadas, o que compromete a sua qualidade em países frios, onde facilmente são atingidas essas temperaturas.

Os biocombustíveis derivados de óleos vegetais, que podem ser utilizados em transportes, dividem-se em dois grandes grupos: o biodiesel e o óleo vegetal tratado com hidrogénio (OVH) (Figura 2.1). O gasóleo Fischer-Tropsch de óleo vegetal, está ainda em fase de desenvolvimento prevendo-se a sua produção industrial para 2017 (Hodge, 2006). No entanto, já existe este tipo de combustível proveniente de outras fontes de biomassa, nomeadamente madeira de produção florestal dedicada ou resíduos da mesma.

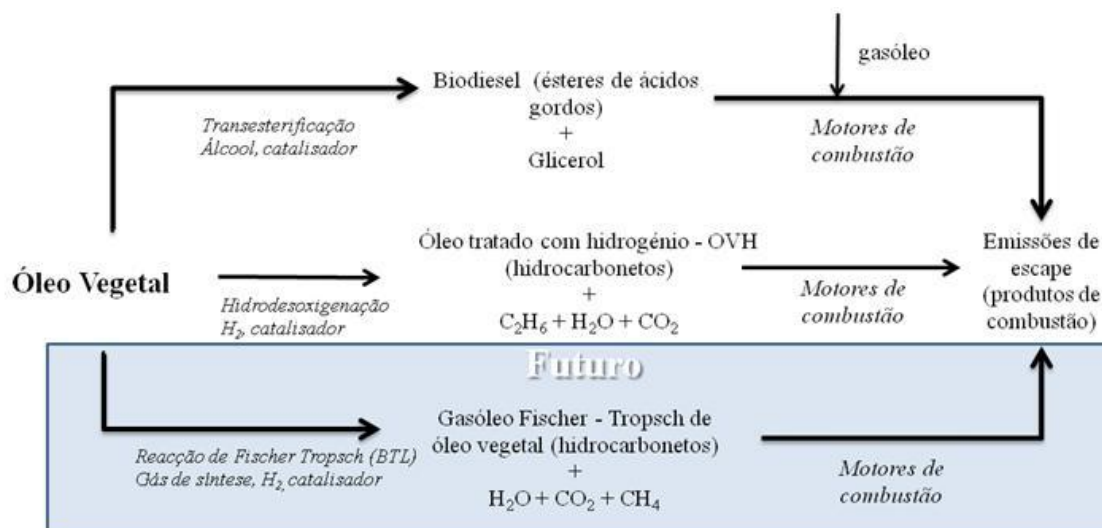


Figura 2.1 - Esquema representativo das transformações do óleo vegetal em combustíveis.

Durante a realização deste trabalho serão apresentadas algumas comparações entre estes combustíveis e o combustível semelhante derivado do petróleo, pelo que faz sentido definir e justificar a designação atribuída a cada um dos combustíveis.

O combustível derivado do petróleo será designado por gasóleo e será em relação a este combustível que os outros serão comparados. As normas aplicadas a este tipo de combustível são as ASTM D975 nos Estados Unidos e EN 590 na Europa (Knothe 2010).

2.3.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível derivado de ésteres monoalquilados derivados de longas cadeias de gorduras animais ou de óleos vegetais, designado por B100 como formulado nas normas ASTM D6751 nos Estados Unidos e EN 14214 (Knothe 2010) como formulado na Europa. Este tipo de combustível também é designado por FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*).

2.3.2. Óleo vegetal tratado com hidrogénio: OVH

O óleo vegetal tratado com hidrogénio, um combustível quimicamente semelhante ao gasóleo, é produzido através de biomassa e pode ser misturado ao gasóleo em qualquer proporção (Hodge, 2006).

O combustível OVH é designado industrialmente por *green diesel*, no entanto este termo é ambíguo, dado que implica que este combustível seja mais verde que o gasóleo derivado do petróleo. A palavra verde pode ser aplicada à origem do combustível e ao efeito nos gases de efeito de estufa, mas não à natureza do combustível utilizado na sua produção, podendo este ser obtido por vários processos. Um dos problemas associados à sua produção, semelhante ao problema da origem do metanol na produção de biodiesel (que poderá ser produzido totalmente com energia não renovável), é a origem do hidrogénio utilizado, que pode ser derivado de fontes renováveis e não renováveis (Knothe, 2010).

O facto deste combustível poder ser armazenado em qualquer proporção nas actuais infra-estruturas existentes para o efeito, ter uma excelente estabilidade oxidativa, oferecer melhores propriedades a frio, ter um poder energético superior ao do biodiesel, reduzir a emissão de gases de efeito de estufa e as emissões de NO_x e ter os custos de operação e de capital inferiores aos do biodiesel são algumas das grandes vantagens deste combustível

face aos combustíveis de primeira geração (Arena B. *et al.* 2006) e (UOP, 2007). Outra grande vantagem a considerar é que o sub-produto resultante, propano, é preferível ao glicerol, obtido durante o processo de produção de biodiesel, que, devido à grande produção, tem perdido valor no mercado.

Actualmente um número elevado de empresas tem anunciado vários projectos baseados na hidrogenação. Em Maio de 2007, a Neste Oil Corporation, inaugurou um projecto na Finlândia, com o objectivo de produzir cerca de 170 mil toneladas por ano de óleo vegetal tratado com hidrogénio (Hodge 2006). Este combustível é denominado pela empresa de NExBTL, um acrónimo de “*next generation bio-to-liquid*” (Svanstrom *et al.* 2010). A Eni, uma empresa do sector da energia com sede em Itália, anunciou planos para instalar a tecnologia Ecofinnig, já utilizada nos Estados Unidos, em Livorno, que irá realizar o hidrotratamento de óleo para fornecer aos mercados Europeus.

Como o objectivo do presente trabalho é o estudo de hidrogenação de óleo, este processo será focado detalhadamente no Capítulo 3.

2.3.3. Biocombustível em desenvolvimento: Gasóleo Fischer-Tropsch de óleo vegetal

O gasóleo *Fischer-Tropsch* de óleo vegetal é produzido pelo processo BTL (*Biomass-to-Liquid*). Neste processo, um material orgânico é gasificado (ex: gás natural, carvão, biomassa), sendo parcialmente oxidado para produzir essencialmente dióxido de carbono, água, monóxido de carbono, hidrogénio e metano, que constitui o gás de síntese. O processo de gasificação é realizado em presença de vapor de água e/ou de uma quantidade deficitária de oxigénio (para impedir a combustão completa). O gás de síntese pode ser usado como combustível gasoso ou como matéria-prima na síntese de uma larga variedade de compostos orgânicos incluindo combustíveis líquidos.

O gás de síntese pode ser usado para produzir longas cadeias de carbono pela reacção de síntese de *Fischer-Tropsch* (FT). Esta foi inventada por químicos alemães em 1920 e utilizada durante a Segunda Guerra Mundial para produzir combustíveis. Ultimamente tem recebido muito interesse devido ao seu potencial de conversão do gás natural, carvão, ou biomassa em combustíveis líquidos. No caso de se utilizar biomassa no processo de gasificação é produzido um biocombustível pelo processo designado por BTL. Este combustível é renovável pois possui carbono atmosférico que pelo processo de fotossíntese foi convertido em matéria orgânica.

O biocombustível produzido através da tecnologia BTL tem uma vantagem substancial em relação ao biodiesel e às tecnologias de hidrocrackeamento. Qualquer fonte de biomassa pode ser convertida via BTL, enquanto a produção de biodiesel e de hidrogenação está limitada aos lípidos. Este aspecto limita a sua utilização a uma pequena variedade de matérias-primas comparada com a quantidade de biomassa disponível. Apesar da tecnologia de gaseificação da biomassa ter ainda um custo de operação bastante elevado, esta continua em desenvolvimento. A empresa alemã Choren construiu em Freiberg uma fábrica para produção de 15 000 toneladas por ano do seu SunDiesel® sendo este produzido essencialmente a partir de resíduos de madeira e cereais e aglomerados de palha. (Ledford 2006).

2.4. PROPRIEDADES DE UM COMBUSTÍVEL

O controlo das propriedades do biocombustível final é fundamental e decisivo já que o não cumprimento dos parâmetros exigidos pode trazer problemas não só ao motor onde vai ser utilizado, como também a qualquer outro componente do sistema de queima do combustível.

Para além do controlo de qualidade do biocombustível final, é também fundamental o controlo das especificações das matérias-primas e o controlo pontual em diversos pontos da linha de produção, por forma a esclarecer que medidas deverão ser tomadas para melhorar o processo e a qualidade do produto final, ou que alterações ou melhorias poderão ser feitas no processo sem alterar a qualidade do produto final.

As particularidades dos sistemas de combustão dos veículos de transportes sugerem que um combustível semelhante ao gasóleo tem de reunir algumas características especiais de qualidade, tais como: ser facilmente bombeado no intervalo de temperaturas e de pressões predefinido para o combustível; não ser corrosivo para os materiais do motor e assegurar a lubrificação das partes móveis das bombas e injectores, resistir a altas temperaturas sem sofrer alterações químicas que possam inibir o fluxo ou formar depósitos (Prelhaz, 2009).

O combustível, quando injectado, deve inflamar-se e arder facilmente. Para que isto se verifique terá de se vaporizar rapidamente, o que implica que seja finamente pulverizado e homogeneamente distribuído na massa de ar e que a sua volatilidade seja adequada, nas condições de temperatura e pressão da câmara de combustão. É então relevante que a

viscosidade do combustível se mantenha entre apertados limites, de forma a garantir o correcto funcionamento do sistema de injeção.

A qualidade da ignição do combustível é avaliada pelo seu número ou índice de cetano que se relaciona directamente com o atraso de ignição do combustível no motor. Esta propriedade afecta o desempenho do motor principalmente em relação à cinética de combustão, à estabilidade e às emissões de carbono. A escala de índice de cetano é estabelecida pela mistura, em volumes variáveis, de dois hidrocarbonetos puros de referência. O hexadecano, $C_{16}H_{34}$, devido à alta qualidade de ignição, representa o topo da escala com um número de cetano de 100. O índice de cetano no óleo vegetal tratado com hidrogénio tem de ser elevado (superior a 70%) (Knothe, 2010).

A estabilidade oxidativa é outra propriedade a ter em consideração o que, como já foi referido, está relacionada com a quantidade de ligações duplas existentes nas cadeias de ácidos gordos dos óleos. A oxidação do combustível ocorre quando o composto é exposto ao ar ou água podendo assim alterar as propriedades químicas do combustível. Essa análise determina a estabilidade do produto em condições de aquecimento e exposição ao ar. Em longos períodos de armazenamento o comportamento do combustível pode comprometer o seu desempenho através de modificações na viscosidade, índice de acidez, índice de peróxidos, massa volúmica e poder calorífico (Knothe, *et al.*, 2006).

O ponto de turvação (*Cloud Point*) de um combustível é a temperatura à qual este apresenta uma turvação indicando o início da formação de cristais de parafina, ou seja, é definido como a temperatura à qual aparece uma nuvem de cristais de cera no combustível, quando este é arrefecido a uma taxa específica sob condições controladas. Este ponto pode ser modificado misturando várias matérias-primas com um elevado teor em ácidos gordos saturados com matérias-primas que têm um índice de ácidos gordos saturados mais baixo. O resultado é um ponto de turvação mais baixo para a mistura (Gerpen *et al.*, 2004).

Foi desenvolvido outro teste para medida da temperatura mínima à qual o combustível pode fluir livremente através de um filtro designado por CFPP (*“Cold Filter Plugging Point”*) ou temperatura limite de filtrabilidade. Podem usar-se aditivos para melhorar a filtrabilidade que inibem o processo de crescimento dos cristais, mantendo-os com dimensões que permitem a fluidez necessária.

Ambos os parâmetros, são propriedades relacionadas com o arranque a frio de um motor. Estes devem ser suficientemente baixos, porque se o combustível se encontrar congelado, o motor não trabalha. Para melhorar as propriedades a baixas temperaturas, é preferível que o combustível apresente de cadeias curtas de alcanos.

No Quadro 2.3 são apresentadas as propriedades do óleo vegetal tratado com hidrogénio, do biodiesel e do gasóleo. Neste quadro observa-se a semelhança entre o óleo vegetal tratado com hidrogénio e o gasóleo, podendo as suas propriedades a frio ser ajustadas às necessidades locais, com alterações nas condições do processo ou adaptação do tipo de catalisador ou catalisadores utilizados.

Quadro 2.3 - Propriedades do óleo vegetal tratado com hidrogénio, gasóleo Europeu EN 590:2004 e biodiesel de óleo de colza (Aatola et al. 2008).

Propriedade	Gasóleo	Biodiesel	OVH
Massa volúmica a 15 °C (kg/m ³)	820...845	≈885	775...785
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	2,0...4,5	≈4,5	2,5...3,5
Índice de cetano	51	51	80...99
Gama de Destilação	180...320	350...370	180...320
Ponto de Turvação (°C)	-5	-5	-5...-25
PCI (MJ/kg)	42,7	37,5	44,0
PCI (MJ/L)	35,7	33,2	34,4
Total de aromáticos (% m/m)	30	0	0
Poliaromáticos (% m/m)	11	0	0
Teor em oxigénio (% m/m)	0	10	0
Teor em enxofre (mg/kg)	<10	<10	<10
Estabilidade oxidativa	Boa	Variável	Boa

3. HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL PARA PRODUÇÃO DE ÓLEO VEGETAL TRATADO COM HIDROGÉNIO

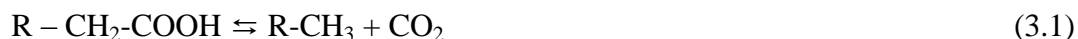
3.1. REACÇÕES QUÍMICAS

Enquanto o biodiesel é misturado com gasóleo, existindo actualmente limites à sua incorporação, o óleo vegetal tratado com hidrogénio apresenta a grande vantagem de poder ser usado como um combustível isoladamente não exigindo qualquer modificação no motor que o vai utilizar. A sua produção envolve a conversão, na ausência de oxigénio, dos ácidos gordos e dos triglicéridos dos óleos em alcanos saturados através do hidrotratamento. Uma pequena parte do triglicérido é convertida em propano que é separado do restante.

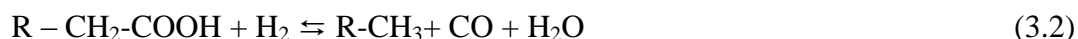
No processo de hidrotratamento (Figura 3.1), numa primeira fase, os triglicéridos são hidrogenados e quebrados nos vários intermediários que poderão ser monoglicerídeos, diglicerídeos e ácidos carboxílicos. Nessa fase, pode ocorrer a hidrogenação das insaturações das cadeias de carbono. Numa segunda fase, podem ser incluídas três reacções principais: a hidrodesoxigenação, a hidroisomerização e o hidrocraqueamento. Frequentemente poderão ocorrer reacções minoritárias (formação de esteres, álcoois, compostos cíclicos), durante os três processos.

A segunda fase consiste na remoção do oxigénio dos ácidos gordos dos triglicéridos e de outros ácidos gordos livres visando a produção de hidrocarbonetos, essencialmente alcanos (parafinas). Este processo pode ocorrer como descarbonilação, descarboxilação ou hidrodesoxigenação ou a combinação de todos os processos.

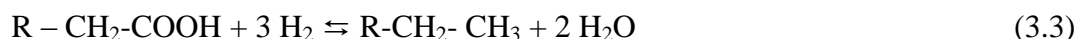
A **descarboxilação** (equação 3.1) envolve a conversão do ácido carboxílico num grupo metilo e numa molécula de dióxido de carbono. O oxigénio é então removido como **dióxido de carbono** sendo obtidos hidrocarbonetos como produtos finais. Nesta reacção não é necessário hidrogénio.



Na **descarbonilação** (equação 3.2) o grupo carbonilo reage com o hidrogénio sendo o oxigénio removido na forma de **monóxido de carbono e água**. Neste processo pode ser criado directamente um hidrocarboneto insaturado ou indirectamente, pela adição de hidrogénio, um hidrocarboneto saturado.



A **hidrodesoxigenação** (equação 3.3) envolve a conversão de ácido carboxílico em alcanos através da introdução de hidrogénio, sendo o oxigénio removido na forma de água.



Nestas reacções pode ser possível que um ácido gordo livre intermediário catalise a reacção (Huber et al. 2007).

Na descarboxilação e na descarbonilação o hidrocarboneto resultante possui menos um carbono do que o ácido carboxílico correspondente. Na hidrodesoxigenação, o hidrocarboneto resultante tem o mesmo número de carbonos do ácido carboxílico correspondente.

Para minimizar a quantidade de hidrogénio utilizada deverão ser utilizados os processos de descarbonilação directa (sem adição de hidrogénio para saturar) e descarboxilação. Num processo em que se deseja minimizar a quantidade de dióxido de carbono ou de monóxido de carbono a hidrodesoxigenação é o processo mais adequado.

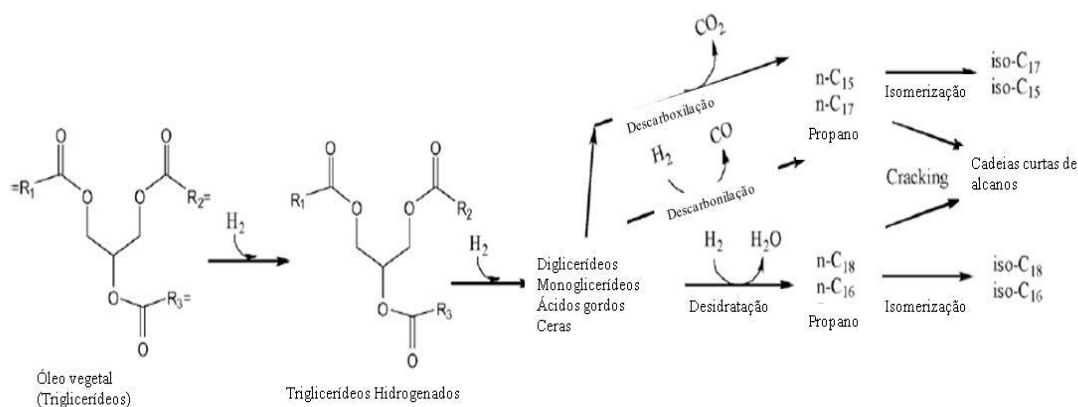


Figura 3.1 - Esquema das reacções de hidrogenação, hidrodesoxigenação e descarboxilação de triglicéridos (Huber et al. 2007).

O comprimento da cadeia pode ter um papel importante na determinação do melhor processo de desoxigenação a usar. Para as matérias-primas que tenham na sua constituição cadeias de 18 carbonos pode-se optar pela obtenção do n-heptadecano, C₁₇, (produto da descarbonilação ou descarboxilação) ou pela obtenção do n-octadecano, C₁₈, (produto da hidrodessoxigenação com consumo de hidrogénio): o C₁₇ tem um ponto de fusão mais baixo do que o C₁₈ o que influencia as características do funcionamento a baixas temperaturas do óleo vegetal tratado com hidrogénio obtido.

A produção de C₁₇ é realizada pela remoção de oxigénio dos ácidos gordos na forma de CO e/ou CO₂, nos hidrocarbonetos C₁₈, o oxigénio é removido na forma de água, o que reduz a emissão dos gases de estufa. As condições de pressão e temperatura e a composição do catalisador utilizado para promover as reacções químicas têm um papel preponderante nos produtos formados e no tipo de cadeia obtida. A formação preferencial de C₁₇ em relação C₁₈ ou de C₁₅ em relação a C₁₆ é significativamente afectada pela temperatura e pressão utilizadas (Smejkal *et al.* 2009).

Apesar de ser desejado um produto final com um número de cetano elevado, a composição química que o garante aumenta o ponto de turvação do biocombustível. Existem processos que permitem melhorarem as propriedades do óleo vegetal hidrogenado e o seu desempenho a baixas temperaturas, nomeadamente hidroisomerização, hidrocrackeamento e isomerização (Huber *et al.* 2007). Na hidroisomerização a cadeia linear é transformada numa cadeia ramificada que tenha um ponto de fusão semelhante ao ponto de fusão do gasóleo, o hidrocrackeamento reduz o comprimento da cadeia implicando a diminuição do ponto de fusão.

As reacções que podem ocorrer durante o processo de hidrogenação de um óleo vegetal são bastante numerosas e complexas, tal como é exemplificado no Quadro 3.1.

As reacções podem ser realizadas em qualquer tipo de reactor (contínuo ou descontínuo), nomeadamente o reactor tubular de leito fixo e o reactor de leito fluidizado. O leito fixo tem a vantagem de separar facilmente os reagentes e os produtos do catalisador. Nos reactores de leito fluidizado o catalisador pode ser removido por filtração ou centrifugação (Dindi *et al.* 2008). Dois aspectos importantes a ter em conta é garantir que as condições de funcionamento do reactor não permitem a sua corrosão pelo ácido e que as ceras formadas durante o hidrotratamento são removidas evitando o seu entupimento (Huber *et al.* 2007).

HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL PARA PRODUÇÃO DE ÓLEO VEGETAL TRATADO COM HIDROGÉNIO

Quadro 3.1 - Reacções obtidas na simulação de uma situação de equilíbrio de hidrogenação de óleo de palma catalisada com NiMo/ γ -Al₂O₃ a pressões entre 40 bar e 90 bar, num reactor de leito gotejante (Guzman *et al.* 2010).

Nº	Estequiometria	Tipo de reacção
1	Trioleína + 3 H ₂ ⇌ 3 ácido oleico + propano	Reacções iniciais (1ª fase)
2	Tripalmitina + 3 H ₂ ⇌ 3 ácido palmítico + propano	
3	Trilinoleína + 3 H ₂ ⇌ 3 ácido linoleico + propano	
4	Ácido oleico + H ₂ ⇌ ácido esteárico	Hidrogenação
5	Ácido linoleico + H ₂ ⇌ ácido oleico	
6	Ácido linoleico + 2 H ₂ ⇌ ácido esteárico	
7	Ácido oleico + 3 H ₂ ⇌ dodecil-ciclohexano + 2 H ₂ O	Ciclização
8	Ácido esteárico ⇌ n-C ₁₇ + CO ₂	Descarboxilação
9	Ácido palmítico ⇌ n-C ₁₅ + CO ₂	
10	Ácido oleico ⇌ n-C ₁₇ + CO ₂	
11	Ácido esteárico + H ₂ ⇌ n-C ₁₇ + CO + H ₂ O	Descarbonilação
12	Ácido palmítico + H ₂ ⇌ n-C ₁₅ + CO + H ₂ O	
13	Ácido oleico + H ₂ ⇌ n-C ₁₇ + CO + H ₂ O	
14	Ácido esteárico + 3 H ₂ ⇌ n-C ₁₈ + 2 H ₂ O	Hidrodesoxigenação
15	Ácido palmítico + 3 H ₂ ⇌ n-C ₁₆ + H ₂ O	
16	Ácido oleico + 3 H ₂ ⇌ n-C ₁₈ + H ₂ O	
17	Ácido esteárico + 2 H ₂ ⇌ octadecanol + H ₂ O	Formação de álcoois
18	Ácido palmítico + 2 H ₂ ⇌ hexadecanol + H ₂ O	
19	2 ácido esteárico + 2 H ₂ ⇌ octadecanoato de octilo + 2 H ₂ O	Formação de ésteres
20	2 ácido esteárico + 2 H ₂ ⇌ hexadecanoato de hexilo + 2 H ₂ O	Formação de ésteres

3.2. EFEITO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO

No processo de hidrogenação promove-se a reacção entre o óleo e o hidrogénio em condições de pressão elevadas. A descarboxilação dos ácidos carboxílicos, apesar de exotérmica, requer transições energéticas bastante elevadas, pelo que ocorre a temperaturas elevadas (Knothe 2010).

Para além do tipo de óleo utilizado, devido às suas propriedades (referidas em 2.2.3), a pressão, a temperatura e o tempo de reacção são condições experimentais fundamentais para determinam a qualidade do produto final.

Se a matéria-prima é mais insaturada, é favorecida a formação de cicloalcanos e de alquilbenzenos e de pequenas quantidades de cadeias curtas de alcanos. Se a matéria-prima é saturada favorece-se a formação de cadeias com menos um ou o mesmo número de carbonos da cadeia do ácido gordo original (Knothe 2010).

O facto de se obter um produto com o mesmo número ou menos um átomo de carbono do que o número existente no ácido gordo original, depende das condições da reacção (Knothe 2010). Sabe-se que temperaturas acima de 350°C diminuem o rendimento em cadeias lineares de alcanos sendo favorecida a isomerização e a quebra de ligações (Knothe 2010). O aumento da temperatura e da pressão aumenta normalmente o rendimento da reacção de desoxigenação, sendo o resultado final, a produção de C₁₈. Se a pressão baixa, a concentração de C₁₇ e C₁₈ é semelhante, ou seja, a extensão da reacção de descarboxilação aumenta, diminuindo a extensão da reacção de desoxigenação (Smejkal et al. 2009). Por outro lado, a hidrogenação também pode ser limitada pela difusão do hidrogénio e pela difusão do triglicérido. A baixa concentração de H₂ na superfície do catalisador, que é causada pela baixa solubilidade do hidrogénio no óleo, é um factor que pode diminuir o rendimento do processo. Por outro lado, uma razão H₂/óleo baixa, conjuntamente com temperaturas elevadas, favorecem geralmente a isomerização e a quebra dos hidrocarbonetos (Smejkal et al. 2009).

Condições de pressão mais baixas (cerca de 40 bar), podem ser propícias à formação de ésteres ou álcoois, o que não se observa a pressões mais elevadas. Pode-se presumir que o aparecimento de ésteres pode ser o resultado da reacção de um ácido gordo e de um álcool entretanto formado. Em condições de pressão muito baixa (< 25 bar), para além de a conversão de ácidos gordos em hidrocarbonetos ser incompleta (da Rocha 1993), aumenta a formação de cicloparafinas e de aromáticos (Guzman *et al.* 2010). Segundo da Rocha, 1993, quando são utilizadas fontes de óleo polinsaturadas, como o maracujá ou a soja, mesmo a pressões mais elevadas, podem surgir este tipo de compostos. Neste aspecto o óleo de palma tem a vantagem de ser mais fácil de processar pois é pouco insaturado. O aumento da temperatura também aumenta a formação de compostos aromáticos (Strege *et al.* 2010).

A formação de compostos cíclicos, apresentada na Figura 3.2, pode ocorrer por três caminhos (da Rocha 1993):

Caminho 1 - baseado no facto da hidrogenação não ser completa à temperatura à qual os ácidos gordos insaturados correspondentes, podem ser transformados em ácidos gordos cíclicos antes da descarboxilação e/ou da hidrodesoxigenação.

Caminho 2 - os ácidos gordos insaturados podem sofrer a descarboxilação e/ou hidrodesoxigenação para produzir hidrocarbonetos insaturados capazes de sofrer ciclização em alquilcicloalcanos.

Caminho 3 - os alcanos são obtidos e uma pequena fracção é desidrogenada termicamente e/ou cataliticamente para produzir alkenos capazes de sofrer a ciclização e formar cicloalcanos.

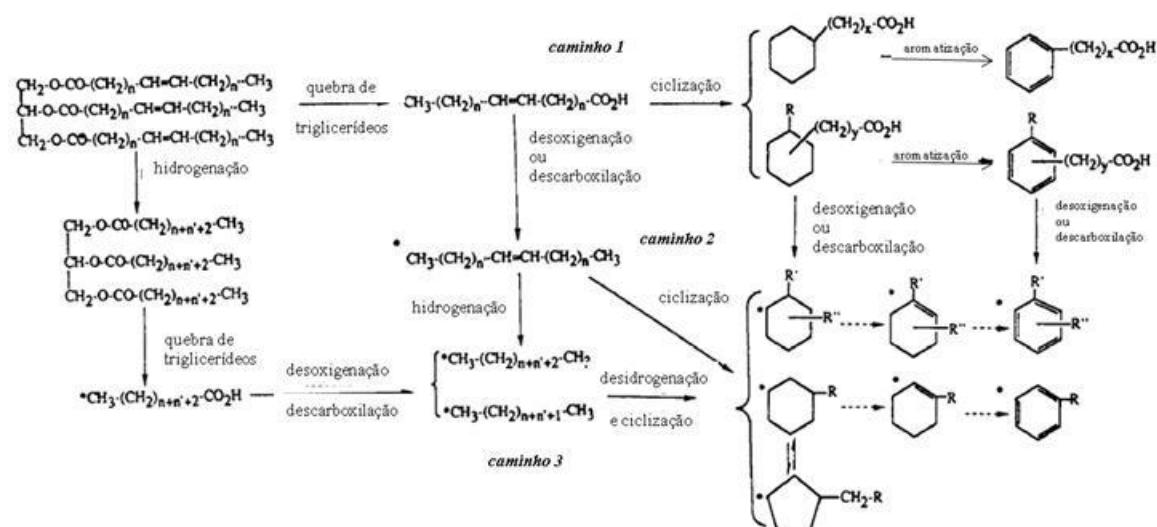


Figura 3.2 – Possível mecanismo de formação de compostos cíclicos durante a hidrogenação de óleo vegetal (da Rocha, 1993).

Tal como a pressão e a temperatura de operação, a presença de catalisador no meio reaccional é fundamental. Os catalisadores utilizados no hidrotratamento incluem um ou mais metais não preciosos como níquel, cobalto, molibdénio e tungsténio suportados em óxidos de um ou vários elementos como alumina, sílica ou sílica-alumina.

Os tipos de catalisadores mais utilizados na hidrogenação são NiMo/ γ -Al₂O₃ ou CoMo/ γ -Al₂O₃, no entanto, catalisadores com diferentes metais e ou suportes também têm sido utilizados, tais como: CoMo/C, CoMo/Si, Rh/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Ni/SiO₂ reduzido, Pd/C e Pt/C (Knothe 2010).

A acção do catalisador pode ser melhorada pelo seu tratamento com metais do Grupo I e/ou flúor, boro e fósforo e pela activação por redução e sulfidação simultâneas antes de ser utilizado nas reacções de hidrogenação. Já foi observado que alguns catalisadores, nomeadamente NiMo/ γ -Al₂O₃ ou CoMo/ γ -Al₂O₃, quando previamente tratados com

enxofre elementar ou H_2S , aumentam a sua actividade, devido à preservação dos pontos catalíticos induzida pela pressão parcial do H_2S . O dimetil-dissulfureto também tem demonstrado bons resultados em reacções com óleo de colza, algodão e girassol (Knothe 2010).

A água formada durante a reacção pode diminuir a velocidade da reacção, no entanto o efeito é considerado quase desprezável (Knothe 2010).

No que diz respeito à viabilidade económica do processo de hidrogenação, os aspectos mais importantes a considerar são o custo da produção de hidrogénio e do tipo de catalisadores que deverão ser utilizados. Como já foi referido, a quantidade de hidrogénio consumida está relacionada com o tipo de produtos que se pretende obter.

Alguns dos estudos mais importantes efectuados estão sintetizados no Quadro 3.2. Em vez de um processamento em várias fases, descrito em algumas Patentes: US5705722; US5233109; US4992605; US4300009 e EP1693432, que implica um maior número de reactores, deve-se privilegiar a utilização de um único reactor e consequentemente uma única fase, como descrito na Patente: US0308457. Muitos dos processos necessitam de uma pré-sulfurização do catalisador ou da dopagem da matéria-prima com enxofre. Por exemplo, segundo a patente 2007/0010682, no processo de produção do NExBTL da Neste Oil, a dopagem da matéria-prima é feita com enxofre (50 a 20000 ppm). Torna-se assim necessário desenvolver um processo que não necessite desta fase. No Quadro 3.2 apenas estão referenciados os processos que estão dentro do âmbito do trabalho realizado.

Quadro 3.2 - Experiências efectuadas e principais resultados.

Referência	Óleo	Reactor	Catalisador	Pressão (kPa)	Temp. (°C)	Tempo (min)	Produtos
Patente US0113848 (Strege et al. 2010)	Óleo coco	Fluxo contínuo -0,45 kg/h, fluxo H ₂ – 1,86 m ³ /h	Sem pré-tratamento de enxofre	1378,8	350	180	C _n H _{2n+2} - 50,4%; C _n H _{2n} - 18%; Ácidos gordos - 16%
			Sem pré-tratamento de enxofre Suporte: SiO ₂ e Al ₂ O ₃ ; contém: Pb, Pt e Ni		400		C _n H _{2n+2} - 73,5%,; C _n H _{2n} - 10,5%; Ácidos gordos - 3,2%
		Fluxo contínuo -0,45 kg/h, fluxo H ₂ – 4,65 m ³ /h	Sem pré-tratamento de enxofre Contém: Ni, Mo, Co				C _n H _{2n+2} - 63,3%,; C _n H _{2n} - 13,8%; Acidos gordos - 2,2%
	Óleo usado	Tubular leito fixo- relação comprimento/diâmetro de 40; Fluxo 60 cm ³ /h; Fluxo H ₂ – 63,84 dm ³ /h	Sem pré-tratamento de enxofre	5167,5	474	30	C _n H _{2n+2} - 90%; Aromáticos - 9%; C _n H _{2n} – 0%
			Sem pré-tratamento de enxofre		480		C _n H _{2n+2} - 77%, Aromáticos - 17%; C _n H _{2n} 3%
	Óleo usado	Tubular leito fixo- relação comprimento/diâmetro de 40; fluxo 90 cm ³ /h fluxo H ₂ – 63,00 dm ³ /h	Sem pré-tratamento de enxofre	5167,5	498	30	C _n H _{2n+2} - 91%; Aromáticos 7%; C _n H _{2n} – 2%
Patente US4992605 (Craig & Soveran 1989)	Óleo de canola	Leito fixo de 30 ml	À base de Ni-Mo	5500	353		C ₁₆ -C ₁₈ - 81,1%
	Óleo de soja		À base de Co-Mo		350		C ₁₆ -C ₁₈ - 44,4%
Patente US0308457 (Dindi et al. 2008) (alguns exemplos)	Óleo de soja	Autoclave com agitação 400 cm ³	5g Grafite de Ni/NiO/MgO/SiO ₂ reduzida (Pricat Ni 55/5; 0,125 g pó de zeolito USY, Tipo EZ-190 Pré – tratamento de enxofre	13900	300	300	C ₁₄ =4% ,C ₁₄ =1% C ₁₅ =11%,C ₁₆ =3%,C ₁₇ =7 8% iso-C ₁₇ =0,5%, C ₁₈ =2%,C ₁₈₊ =1%

Referência	Óleo	Reactor	Catalisador	Pressão (kPa)	Temp. (°C)	Tempo (min)	Produtos
Patente US0308457 (Dindi et al. 2008) (alguns exemplos)	Óleo de soja	Autoclave com agitação 400 cm ³	2,5 g de pó de níquel reduzido (45 % m/m Ni, 24% m/m NiO) Pré-tratamento de enxofre	13900	300		C ₁₄ =1%, C ₁₅ =11%, C ₁₆ =1%, C ₁₇ =84%, C ₁₈ =2%, C ₁₈₊ =1% (não houve ramificações)
Pavel Simacek 2009 (Simacek et al. 2009)	Óleo de colza	Fluxo contínuo de 17 mm, fluxo H ₂ -22 g/h	NiO ₃ 3,8%, MoO ₃ 17.3%, P ₂ O ₅ 6,1% Leito de 100 mm Activado com 5% de DMDS em isooctano	7000	260	240	C _n H _{2n+2} - 89%
					340	240	C _n H _{2n+2} - 99,4%
Huber George 2007	Óleo de girassol	Fluxo contínuo, 5,2 h ⁻¹	NiMo/Al ₂ O ₃	500	350	360	C ₁₅ -C ₁₈ : ≈ 75% (molar)
Da Rocha, 1993 (alguns exemplos)	Óleo de coqueiro-buriti	Microrreactor de 50 cm ³ com agitação	NiMo/γ - Al ₂ O ₃ (12,7 % MoO ₃ e 2,7 % NiO)	14000	430	60	C _n H _{2n+2} - 50,6 % C _n H _{2n} - 23,7 % Alquilbenzenos - 3,6 % Ácidos - 0,5 %
							C _n H _{2n+2} - 73,1 % C _n H _{2n} - 5,2 % Alquilbenzenos - 0,1% Ácidos - 4,0 %
				7000	360	120	C _n H _{2n+2} - 74,6 % C _n H _{2n} - 8 % Alquilenzenos - 0,2 % Ácidos - 0,3 %
							C _n H _{2n+2} - 48,0 % C _n H _{2n} - 11,4 % Alquilenzenos - 0,3% Ácidos - 28 %

3.3. PROCESSOS TESTADOS E EXISTENTES

Já são conhecidos alguns processos para produzir o óleo vegetal tratado com hidrogénio através da hidrogenação do óleo vegetal, mas muitos destes processos apresentam um ou mais problemas, nomeadamente o facto de exigirem múltiplos passos, múltiplos reactores e diferentes catalisadores em cada passo, alguns deles com custo elevado, devido à presença de metais caros. A combinação de passos no processamento do óleo vegetal diminui o investimento a realizar, sendo por isso mais vantajoso.

Nos processos com uma fase utiliza-se apenas um único catalisador em contraste com os dois catalisadores utilizados nos processos com duas fases, um para a hidrogenação e outro para a hidroisomerização/hidrocraqueamento. Para além disso os processos de pré-tratamento da matéria-prima e a remoção de impurezas do produto intermédio, depois da hidrogenação e antes das fases seguintes, poderão ser eliminados.

O processo *Ecofining* (Figura 3.3) foi introduzido pela UOP LLC, empresa do grupo Honeywell e a Eni S.p.A que se uniram com o objectivo de desenvolver um óleo vegetal tratado com hidrogénio de alta qualidade que possa ser produzido nas refinarias de petróleo já existentes. Esta tecnologia converte 100% do óleo vegetal em hidrocarbonetos, sendo a qualidade do óleo vegetal tratado com hidrogénio produzido controlada pelo segundo passo do processo, a isomerização.

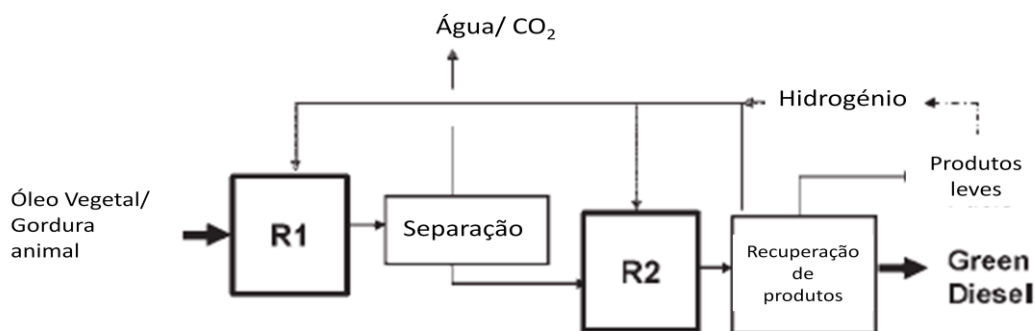


Figura 3.3 - Diagrama simplificado do processo de hidrogenação da tecnologia *Ecofining* (Kalnes *et al.* 2009).

No processo *Ecofining*, a matéria-prima pressurizada é misturada com hidrogénio reciclado e, em seguida, enviado para um reactor de hidrodessoxigenação (R1), onde o óleo é saturado e completamente desoxigenado. Os sub-produtos deste primeiro passo são propano, água e o dióxido de carbono. Matérias-primas ricas em gorduras saturadas, como o óleo de palma e de pau-de-sebo exigem substancialmente menos hidrogénio do que as matérias-primas ricas em alcenos, nomeadamente o óleo de soja ou o de colza (Kalnes *et al.* 2009)

O efluente do reactor R1 é imediatamente separado à pressão do reactor para remover o dióxido de carbono, a água e os hidrocarbonetos de baixa massa molecular produzidos. O produto resultante é misturado com o gás reciclado adicional e encaminhado para um reactor de hidroisomerização catalítica, R2, onde um produto rico em hidrocarbonetos ramificados é produzido. Desta forma, as propriedades a frio do combustível são ajustadas para atender às especificações exigidas. A reacção de isomerização é selectiva tornando o consumo de hidrogénio bastante reduzido. O produto resultante da hidroisomerização é separado do hidrogénio em excesso num separador gás/líquido convencional. Após a purificação, o excesso de hidrogénio é reciclado e reutilizado nos reactores R1 e R2 mantendo o mínimo de pressão parcial de hidrogénio necessário. A compensação de hidrogénio é feita continuamente para compensar as perdas e o hidrogénio consumido (Kalnes *et al.* 2009). O Quadro 3.3 apresenta a percentagem mássica dos reagentes e produtos da hidrogenação por este processo.

Quadro 3.3 - Reagentes e produtos resultantes da hidrogenação pela tecnologia *Ecofining* (Kalnes *et al.* 2009).

	Composição	%(m/m)
Reagentes	Óleo vegetal	100
	Hidrogénio	1,5-3,8
Produtos	Propano	5
	Butano	0-2
	Nafta	<1-7
	Óleo vegetal tratado com hidrogénio	75-85

3.4. ANÁLISE DE CICLO DE VIDA

O Artigo 17 ° da Directiva Europeia 2009/28/CE de 23 de Abril de 2009 refere-se a critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis, destacando que a poupança de emissões de GEE deve ser de pelo menos 35% (Comissão, 2010)

Para efeitos do cálculo das emissões de GEE poupadas, pelo facto de se utilizar biocombustíveis, o combustível fóssil de comparação deverá ser a mais recente média disponível das emissões provenientes da combustão da gasolina e do gasóleo, consumidos na Comunidade e divulgadas nos termos da Directiva 98/70/CE.

A magnitude da redução das emissões de GEE's devido à utilização de biocombustíveis pode ser determinada utilizando os métodos de Análise de Ciclo de Vida, que inclui o estudo do impacto que a sua produção e utilização tem no meio ambiente. Um estudo de avaliação do óleo vegetal tratado com hidrogénio proveniente do óleo de colza efectuado por (Svanstrom et al. 2010) utilizou como categorias de impacto a avaliar no estudo, o potencial de aquecimento global, o potencial de acidificação, o potencial de eutrofização e energia fóssil utilizada na produção de biocombustível (MJ/ kWh de óleo vegetal tratado com hidrogénio) (Figura 3.4).

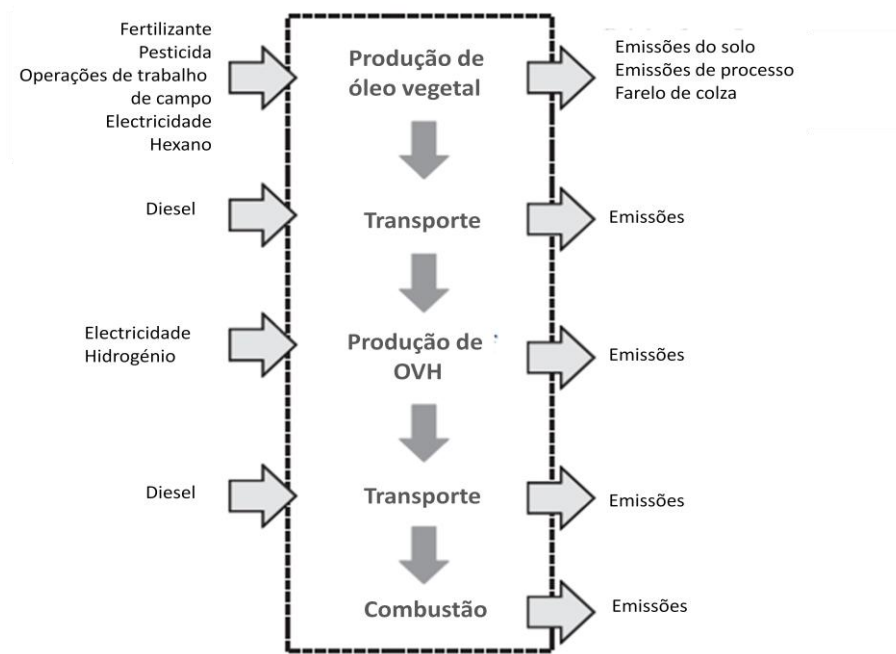


Figura 3.4 – Esquema representativo do ciclo de vida do óleo vegetal tratado com hidrogénio (Svanstrom *et al.* 2010).

Comparando a contribuição para a emissão de GEE's em relação aos outros biocombustíveis, o óleo vegetal tratado com hidrogénio apresenta vantagens em relação aos combustíveis fósseis e aos outros biocombustíveis. Relativamente à energia fóssil utilizada na produção, o estudo efectuado revelou que apenas o di-metil-éter produzido a partir do licor negro se encontra em

vantagem em relação ao óleo vegetal tratado com hidrogénio. No que respeita à acidificação, o mesmo está em vantagem, provavelmente devido às curtas distâncias a percorrer após produção e devido a uma cada vez maior utilização do farelo de colza. O trabalho de campo apresenta uma grande contribuição devido ao combustível utilizado durante a rega. No que respeita à eutrofização, o estudo revelou que as emissões provenientes do solo plantado com colza têm um peso significativo, o que pode ser alterado com o tipo de fertilizantes utilizado e com a actividade microbiana existente no local (Svanstrom *et al.* 2010)

Comparando a produção de óleo vegetal tratado com hidrogénio a partir de óleo de colza com a produção a partir de outras plantas, concluiu-se que esta tem uma maior contribuição para a emissão de CO₂ no processo de hidrogenação, na utilização de fertilizantes, nas operações de trabalho de campo e nas emissões do solo (Svanstrom *et al.* 2010).

Um estudo efectuado pela Ministério Espanhol de Ciência e Inovação (CIEMAT) e pelo Departamento de Energia de Madrid determina as emissões de GEE's de biodiesel e óleo vegetal tratado com hidrogénio por fase, isto é, desde a plantação até à combustão e conclui que o biodiesel tem uma maior contribuição deste tipo de gases para o aquecimento global (Quadro 3.4).

Quadro 3.4 - Emissões de GEE's de biodiesel (FAME) e óleo vegetal tratado com hidrogénio (OVH) em cada fase gCO₂ equivalente/MJ (Garraín 2010).

Fase	FAME	OVH
Plantação	5,87	4,96
Extracção de óleo	7,73	6,54
Refinação do óleo	0,4	0,34
Transterificação/hidrogenação	5,05	4,48
Transportes	4,18	3,98
Combustão	0	0
TOTAL	23,23	20,3

O mesmo estudo revela que a percentagem de emissões poupadas é superior no óleo vegetal tratado com hidrogénio, em cerca de 75,78 %, quando comparado com o valor poupado no biodiesel 72,3% (Garraín 2010), demonstrando que existe um cumprimento teórico com a Directiva Europeia 2009/28/CE. No entanto, são necessários os dados originais de todo o produto e processos envolvidos, que não foram incluídos neste estudo, para obter a política de certificação final.

Outro estudo, efectuado pela UOP-LLC e pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Técnica de Michigan, comparou o impacto ambiental de três tipos de combustíveis: gasóleo, biodiesel e óleo vegetal tratado com hidrogénio. Para este estudo, e com o objectivo de o tornar mais fidedigno, foram avaliados vários pressupostos e métodos a partir de várias fontes literárias, tendo sido considerados três estudos, apresentados no Quadro 3.5. A norma utilizada foi a ISO14040 (Kalnes 2008).

Quadro 3.5 – Estudo e respectiva fonte utilizada na análise do ciclo de vida dos três combustíveis.

Metodologia	Fonte
DOE	“Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus”, National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy, 1998, NREL/SR-580-24089 UC Category 1503
CONCAWE	“Well-to-WHEELS analysis of future automobile fuels and power trains in a European context: Well-to-tank” report version 2c, March 2007; WTT Appendix 1
PNAS	“Environmental, economic and energy costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels”, Proceedings of the National Academy of Sciences, 103(30), 2006

O estudo permitiu concluir que o óleo vegetal tratado com hidrogénio, em comparação com o biodiesel, é o biocombustível que permite poupar maior quantidade de energia não renovável no seu processo de produção (Quadro 3.6) e permite de uma forma mais eficiente, a redução da emissão de gases com efeito de estufa em maior quantidade (Quadro 3.7).

Quadro 3.6 - Total de energia não renovável (GJ/t) poupada em comparação com o gasóleo (Kalnes 2008).

Estudo	Biodiesel (colza)	Óleo vegetal tratado com hidrogénio (colza)
DOE	35,5	42,9
CONCAWE	26,3	40,3
PNAS	34,4	40,4

**Quadro 3.7 - Total de gases de efeito de estufa não emitidos (toneladas de CO₂ eq./t) em comparação com o gasóleo
(Kalnes 2008).**

Estudo	Biodiesel (colza)	Óleo vegetal tratado com hidrogénio (colza)
DOE	2,4	3,2
CONCAWE	1,2	2,1
PNAS	1,4	1,1

3.5. JUSTIFICAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO

Face a informação disponível acerca da hidrogenação de óleos vegetais, pretendeu-se neste trabalho confirmar alguma da informação já existente e também estudar o efeito das condições experimentais no processo de hidrogenação a fim de seleccionar os parâmetros que permitissem maximizar a conversão em hidrocarbonetos, para que os líquidos obtidos pudessem ser utilizados como combustíveis em motores convencionais. Com o objectivo de reduzir os valores dos parâmetros experimentais e melhorar o processo de hidrogenação foi também estudada a acção de um catalisador comercial à base de cobalto e de molibdénio, já utilizado na hidrogenação de fracções de petróleo, sem sofrer o pré-tratamento com enxofre.

Este trabalho teve como principal objectivo estudar as condições de operação mais propícias para a obtenção de um combustível líquido a partir da hidrogenação catalítica em autoclave de óleo de colza.

Assim, utilizando um reactor descontínuo, autoclave, disponível no LNEG, foi estudado o efeito da temperatura de ensaio e do tempo de reacção a pressões relativamente baixas de hidrogénio para fazer a hidrogenação do óleo de colza, na presença e na ausência de catalisador com o objectivo de encontrar as melhores condições que permitissem maximizar a formação de hidrocarbonetos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho foi estudada a hidrogenação de óleo de colza. Este óleo foi escolhido devido à sua utilização em Portugal para produzir biodiesel e como tal pretendeu-se utilizar o mesmo óleo vegetal para produzir um combustível líquido com características diferentes do biodiesel, actualmente comercializado em Portugal e incorporado no gasóleo. Utilizando-se a mesma matéria-prima, óleo de colza, pretendia-se obter um combustível que pudesse ser utilizado em substituição dos combustíveis líquidos convencionais. Na Figura 4.1 é apresentado o óleo de colza utilizado na parte experimental deste trabalho.



Figura 4.1 – Óleo de colza utilizado na parte experimental deste trabalho.

Os ensaios de hidrogenação foram realizados em presença de hidrogénio comercial com um grau de pureza de 99,999 %, fornecido pela empresa Air Liquide. Na maioria dos ensaios foi utilizado um catalisador comercial, cujos principais constituintes são cobalto e molibdénio.

4.2. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

Todos os ensaios de hidrogenação foram realizados numa autoclave de 1 Litro, construída em Hastelloy C 276, pela Parr Instruments (Figura 4.2). As condições máximas de temperatura e pressão que esta autoclave pode operar são, respectivamente, 450°C e 34 MPa (5 000 psi).

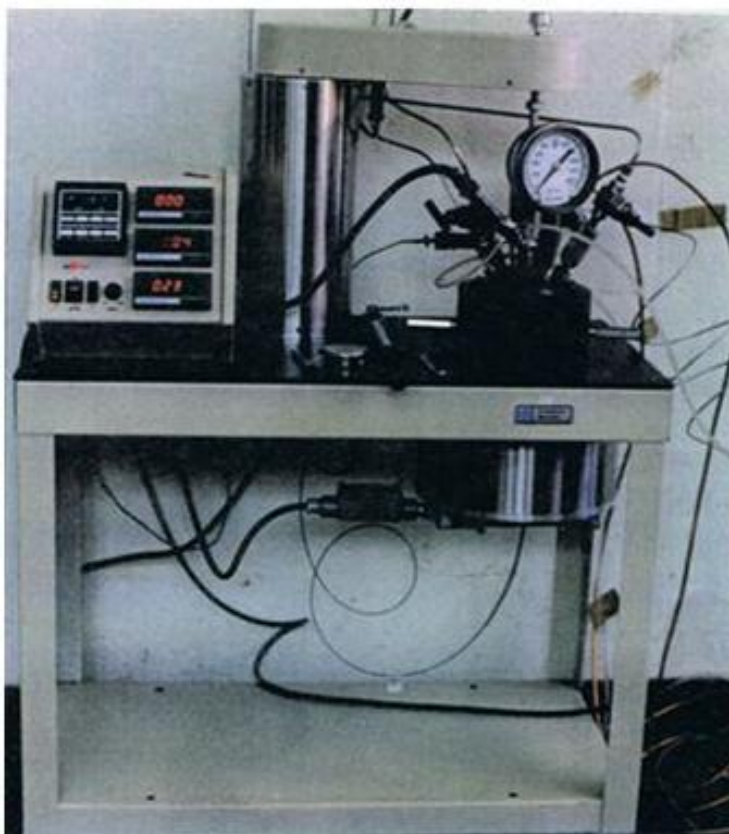


Figura 4.2 - Autoclave de 1 Litro fornecida por *Parr Instruments*, tal como foi adquirida.

Por questões de segurança e de operacionalidade foram realizadas algumas alterações no equipamento fornecido pela Parr Instruments. O controlador foi retirado de junto da autoclave e deslocado para trás de uma parede, para aumentar as condições de segurança, devido às altas pressões a que o equipamento pode operar. Com o objectivo de diminuir o tempo de arrefecimento, foi colocado um sistema de refrigeração. Foram também montados os sistemas

de introdução de gás reaccional, de purga e de recolha de gases. Na Figura 4.3 é apresentado o aspecto actual da autoclave.

Na tampa da autoclave existem várias válvulas e acessórios, nomeadamente: um indicador de pressão, com um tubo de Bourdon, em aço inox, para medir a pressão dentro da autoclave, duas válvulas, para entrada e saída de gás, um disco de ruptura de segurança, um sistema de agitação com 2 agitadores tipo turbina ajustáveis verticalmente, um sistema de arrefecimento, que permite fazer a introdução de água, ou ar no interior da autoclave, através duma serpentina e um termopar inserido numa bacia, a qual se estende até ao fundo do autoclave.



Figura 4.3 - Autoclave de 1 Litro fornecida pela Parr Instruments, após as alterações efectuadas.

A autoclave é selada através de uma junta (Figura 4.4), que encaixa entre o corpo da autoclave e a tampa da mesma. A junta deforma-se ligeiramente cada vez que a autoclave é usada, o que garante que a autoclave fique perfeitamente estanque.



Figura 4.4 - Sistema de selagem da autoclave.

A autoclave está ligada a um controlador Parr modelo 4843, o qual possui um controlador digital de temperatura com acção proporcional, integral e derivativa (Figura 4.5). Este controlador ajusta a temperatura, actuando não apenas no aquecimento do forno que rodeia a autoclave, mas também na válvula do sistema de arrefecimento, o qual faz circular água no interior da autoclave através de uma serpentina. Este sistema é ainda usado para arrefecer a autoclave no final de cada ensaio.



Figura 4.5 – Controlador da autoclave.

O controlador apresenta 3 módulos indicadores, os quais indicam a pressão no interior da autoclave, a temperatura do forno e a velocidade de agitação das turbinas existentes no interior da autoclave. O indicador de pressão possui um sistema de segurança e quando esse valor máximo é atingido, o controlador desliga o aquecimento do forno. A pressão é apresentada com uma resolução de 10 psi e a precisão de 10 psi. O indicador de temperatura tem uma

resolução de 1°C e uma precisão de 2 °C. Este possui também um sistema para programar um valor máximo de temperatura, o qual desliga o sistema de aquecimento, quando este valor é atingido. O indicador de velocidade de agitação pode apresentar valores de 0 a 1000 rpm, com uma resolução de 1 rpm e uma precisão de 5 rpm.

4.3. MÉTODO EXPERIMENTAL – ENSAIOS DE HIDROGENAÇÃO

Os ensaios de hidrogenação efectuados tiveram como objectivo estudar o efeito das condições experimentais na conversão de triglicéridos em hidrocarbonetos e o efeito de um catalisador comercial, específico para reacções de hidrogenação. Assim, fez-se variar o tempo e a temperatura de reacção, na ausência e na presença do catalisador em estudo, e analisou-se o produto resultante. O tempo de reacção considerado foi o tempo durante o qual a massa reaccional permaneceu à temperatura de ensaio.

A pressão inicial de reacção não foi uma das variáveis em estudo, pois devido a limitações do equipamento não foi possível aumentar a pressão inicial para valores superiores a 160 psi (1,10 MPa), tendo sido utilizado em todos os ensaios este valor de pressão inicial.

O Quadro 4.1 apresenta as condições operacionais seleccionadas para cada ensaio efectuado. A temperatura de ensaio variou entre 200 e 400 °C e tempos de reacção entre 6 e 180 minutos.

Quadro 4.1 – Condições operacionais seleccionadas para cada ensaio experimental.

Ensaio	Temp. (° C)	Tempo (min)	Volume (mL)	Catalisador
300°C, 6	300	6	30	Sem catalisador
350°C, 6	350	6		
400°C, 6	400	6		
400°C, 25		25	60	
400°C, 120		120		
200°C, 6, cat	6	Com catalisador		
200°C, 25, cat	25			
200°C, 120, cat	120			
300°C, 6, cat	6			
300°C, 120, cat	120			
350°C, 6, cat	350			6
400°C, 6, cat	400			6
400°C, 25, cat				25
400°C, 120, cat			120	
400°C, 180, cat			180	

Antes de ser utilizada, a autoclave foi limpa com acetona para garantir que todas as impurezas são eliminadas. Após total evaporação da acetona em excesso, mediu-se a massa da autoclave vazia, colocaram-se o óleo e o catalisador (caso este seja utilizado) e mediu-se a massa da autoclave com os reagentes. A autoclave foi fechada e selada segundo o processo já descrito em 4.2. Com o objectivo de retirar o ar que ficou retido dentro da autoclave, esta foi purgada três vezes com azoto, utilizando-se um valor de pressão de cerca de 80 psi. Introduziu-se depois o gás reaccional, o hidrogénio, o qual foi também purgado uma vez, por forma garantir que o ensaio era feito na total ausência de oxigénio e com a quantidade de hidrogénio previamente definida para cada ensaio. Finalmente, a autoclave foi pressurizada com hidrogénio ao valor predefinido para a pressão inicial a que o ensaio vai ser realizado.

Ligou-se o forno da autoclave iniciando-se então o período de aquecimento. Quando a temperatura atinge os 150 °C, ligou-se a agitação (120 rpm) no controlador. Quando a temperatura atingiu o valor estipulado para o ensaio, esta foi mantida, através do controlador, durante o tempo pretendido. A temperatura foi mantida diminuindo a percentagem de aquecimento e simultaneamente, aumentando a percentagem de arrefecimento até cerca de 2-

3%. Após a permanência da reacção durante o tempo desejado deixou-se arrefecer a autoclave até uma temperatura próxima da temperatura ambiente.

Na Figura 4.6 apresentam-se variações típicas de temperatura durante um ensaio realizado a 300 °C, com um tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.

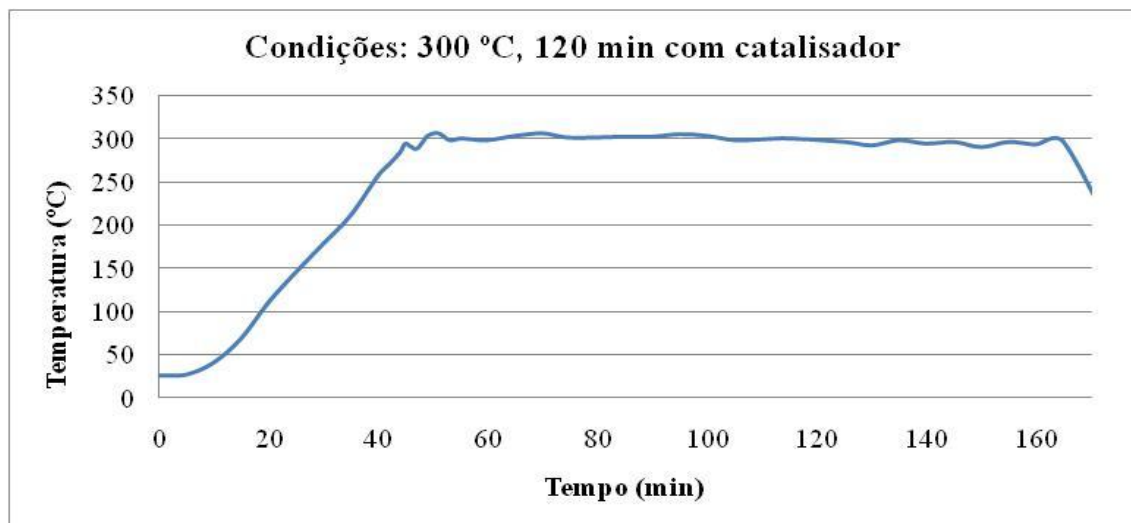


Figura 4.6 - Evolução típica da temperatura durante um ensaio na autoclave.

A velocidade média de aquecimento neste ensaio foi de 5,7 °C/min e a temperatura média, durante o tempo de reacção (120 min) foi de 300 °C com um desvio máximo de 7°C.

Na Figura 4.7 apresentam-se variações típicas de pressão durante mesmo ensaio.

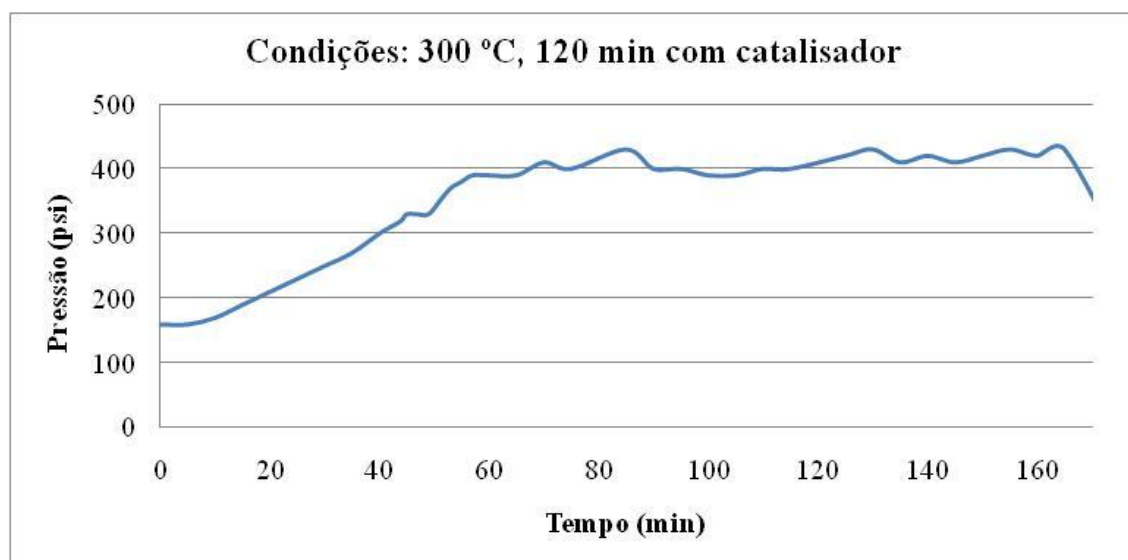


Figura 4.7 - Evolução típica da pressão durante um ensaio na autoclave.

Tal como se observa nas Figuras 4.6 e 4.7, com o aumento da temperatura ocorreu simultaneamente o aumento da pressão no interior da autoclave até ser atingida a temperatura pré-estabelecida para o ensaio. Assim que essa temperatura foi atingida foi necessário ligar o

circuito de arrefecimento para manter a temperatura constante. A variação da pressão do reactor durante o período de aquecimento resulta da variação do volume molar do hidrogénio, em função da temperatura, e da vaporização de componentes do óleo e dos produtos da hidrogenação. A combinação de todos estes factores, dá origem a uma pressão de trabalho que se manteve aproximadamente constante durante o tempo de reacção, apresentando no entanto, algumas oscilações em torno de um valor médio que podem estar relacionadas com as oscilações de temperatura também verificadas. O máximo de pressão foi atingido no fim do ensaio.

No final do ensaio, quando o aquecimento é desligado e o sistema arrefecido, a pressão e a temperatura diminuem abruptamente, o que permite controlar devidamente o tempo de reacção. A velocidade de arrefecimento diminui à medida que a diferença de temperatura entre o interior da autoclave e o exterior se torna menor. Quando a autoclave atinge a temperatura ambiente, é despressurizada, sendo os gases recolhidos para um saco de amostragem de gases estanque e o seu volume medido.

4.4. ANÁLISE DOS PRODUTOS OBTIDOS

4.4.1. Análise da fase gasosa

4.4.1.1. *Determinação do volume*

Como já foi referido, para a medir o volume do gás formado durante a reacção, foi utilizado um contador de gases que mede o volume do gás que o atravessa à pressão atmosférica e é encaminhado para um saco estanque que se encontra acoplado ao tubo de saída de gás do contador (Figura 4.8).



Figura 4.8 – Contador de gases.

4.4.1.2. *Determinação da massa volúmica*

A massa volúmica do gás foi medida num densímetro de gases (Figura 4.9) pela Norma IP 59 – Método C (IP-59, 1989)

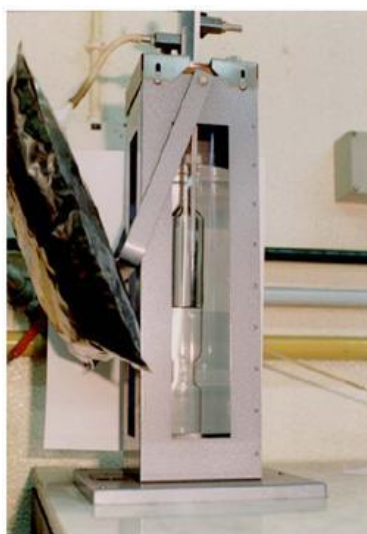


Figura 4.9 – Densímetro de gases usado para determinar a massa volúmica do gás pela Norma IP 59 – Método C.

Este método baseia-se no princípio de que o tempo que volumes iguais de gases levam a escoar através de um pequeno orifício, nas mesmas condições, é proporcional à raiz quadrada das suas massas volúmicas. Como tal, se for ignorada a presença de vapor de água nos gases A e B pode utilizar-se a equação (4.1) (Pinto, 1996)

$$\frac{dA}{dB} = \frac{t_A^2}{t_B^2} \quad (4.1)$$

No entanto, se for assumido que os gases A e B estão saturados de vapor de água, então a massa volúmica calcula-se pela equação (4.2) (Pinto, 1996)

$$\frac{dA}{dB} = \frac{t_A^2}{t_B^2} + \left[\frac{0,627 P_v}{(P+11-P_v)} \times \left(\frac{t_A^2}{t_B^2} - 1 \right) \right] \quad (4.2)$$

Sendo o gás A, o ar; o gás B, o gás resultante do ensaio; d, a massa volúmica; t, o tempo de escoamento do gás; P a pressão atmosférica e P_v , a pressão de vapor em mm de Hg.

Para efectuar a medição dos tempos de subida do ar e do gás, primeiro colocou-se o saco de ar, repetiu-se a medição do tempo de subida do ar várias vezes. Colocou-se o saco do gás proveniente da autoclave e repetiu-se o mesmo procedimento.

4.4.1.3. *Determinação do rendimento da fase gasosa*

A determinação da massa de gás foi feita tendo em conta o volume medido no medidor de gases e a massa volúmica do gás obtido em cada ensaio. A massa volúmica é apresentada em kg/m^3 e o volume em m^3 , pelo que a massa surgirá em kg.

O rendimento da fase gasosa determina-se tendo em conta a massa de óleo inicial e aplicando a seguinte equação:

$$\text{Fase Gasosa \% (m/m)} = \frac{\text{massa fase gasosa}}{\text{massa de óleo inicial}} \quad (4.3)$$

4.4.2. *Análise da fase Líquida*

Após a extracção da fase gasosa, mediu-se a massa da autoclave ainda com a fase líquida e o catalisador, caso este tenha sido utilizado. Posteriormente retirou-se o líquido e o catalisador para um frasco, a autoclave foi limpa com acetona e mediu-se a massa da mesma vazia.

A massa de líquido calculou-se pela diferença de massas através da equação (4.4).

$$m_{\text{ALC}} - m_{\text{A}} - m_{\text{C}} = m_{\text{L}} \quad (4.4)$$

Sendo m_{ALC} a massa da autoclave com líquido e catalisador, em g, m_{A} a massa da autoclave vazia, em g, m_{C} a massa do catalisador, em g, e m_{L} a massa da fase líquida, em g.

4.4.2.1. *Determinação do rendimento da fase líquida*

O rendimento da fase líquida determinou-se tendo em conta, a massa de óleo inicial, e aplicando a seguinte equação (4.5):

$$\text{Fase Líquida \% (m/m)} = \frac{\text{massa fase líquida}}{\text{massa óleo inicial}} \quad (4.5)$$

4.4.2.2. *Fraccionamento da fase líquida por destilação*

Com o objectivo de separar o tipo de compostos a analisar e evitar a injeção de compostos pesados nos aparelhos de análise, procedeu-se à destilação da fase líquida resultante dos ensaios em que era esperada a existência de triglicéridos, isto é, com uma taxa de conversão de triglicéridos baixa.

O equipamento utilizado é apresentado na Figura 4.10. A primeira fracção foi destilada até 150 °C, a segunda entre 150 e 250 °C. Na maioria dos ensaios foi obtida uma fracção residual que não vaporizou até 250 °C. Acima dos 250 °C, os compostos sofriam de decomposição térmica pelo que era possível efectuar a sua destilação.



Figura 4.10 – Destilador para separação das fracções líquidas segundo as normas NP 1336 e ASTM D86.

4.4.2.3. *Desaparecimento de triglicéridos – Cromatografia de Camada Fina (TLC)*

TLC (Cromatografia em Camada Fina) é um método simples de confirmar o desaparecimento dos triglicéridos numa amostra. Com o objectivo de testar rapidamente a eficiência do processo

de hidrogenação procedeu-se a esta técnica nas fases líquidas resultantes dos primeiros ensaios com catalisador.

Numa placa de sílica de dimensões 20 x 20 cm foram introduzidas, a cerca de 2 cm da base da placa uma gota de óleo e uma gota de cada fase líquida resultante dos ensaios realizados a 300°C e a 350°C, com tempo de reacção de 6 minutos. Posteriormente preparou-se numa tina de vidro, com as dimensões apropriadas para o efeito, uma mistura de 3 solventes (85 ml de éter de petróleo, 15 ml de éter etílico e 1 ml de ácido acético) e introduziu-se a placa com as amostras. A placa foi mantida na tina até os compostos, ao migrarem, terem atingido cerca de 2 cm abaixo do topo da placa. Posteriormente a placa de sílica foi inserida numa tina com iodo, esperou-se 10 minutos e observou-se as manchas resultantes da migração dos compostos.

4.4.2.4. Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID)

Com o objectivo de quantificar a taxa de hidrocarbonetos, ácidos gordos, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicéridos existentes em cada amostra de fase líquida, estas foram submetidas a análise no aparelho de Cromatografia Gasosa de marca Trace GC série 2000 equipado com um injector de temperatura programada (PTV) e um detector de ionização de chama (FID) de marca ThermoUnicam.

Todas as amostras foram analisadas tal como resultaram do processo de hidrogenação, excepto as amostras líquidas destiladas que foram analisadas por fracção destilada.

Para ser possível a detecção de todos os compostos, a derivatização das amostras revelou-se necessária. O procedimento usado foi baseado no descrito na norma europeia EN 14105. Mediu-se cerca de 50 mg de cada amostra líquida, adicionou-se 100 µl de agente derivatizante, MSTFA (N-metil-N-trimetilsilil-trifluoroacetamida) e 100 µl de padrão interno II, a tricaprina. Após a derivatização, agitou-se durante 15 minutos e adicionou-se 1 ml de heptano.

Para determinar o intervalo de tempos de retenção, no qual cada grupo funcional estava inserido, injectou-se 1 µl de alguns padrões sendo deste modo possível comparar os vários tempos dos compostos que constituíam a amostra com os tempos de retenção dos padrões.

Preparação dos padrões

Todos os padrões de ácidos gordos, de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicéridos injectados, cujas concentrações, estão apresentadas no Quadro 4.1 foram dissolvidos em piridina.

Quadro 4.2 – Concentrações dos padrões injectados.

Substância	Concentração (mg/mL)
Monoglicérido	5,0
Diglicérido	5,0
Triglicérido	5,0
Glicerol	0,5
Ácido tetradecanóico	5,1
Ácido docosanóico	4,9
Ácido esteárico	5,2
Ácido hexadecanóico	5,2
Hexadecano	1
Heptadecano	1
Octadecano	1

As condições de operação do aparelho foram escolhidas por forma a existir uma boa definição e separação dos compostos à saída da coluna. A amostra foi injectada a uma temperatura inicial de 280 °C, com a válvula de repartição a um fluxo de 40 ml/min e um tempo inicial de 3 segundos. A temperatura do injector foi programada até 380 °C a uma velocidade de aquecimento de 14 °C/s e um tempo inicial de 2 minutos. O forno tinha uma temperatura inicial de 50 °C, durante 2 minutos, seguido inicialmente de uma rampa de aquecimento até 250 °C, com velocidade de aquecimento de 30 °C/min, e posteriormente de outra rampa até 370°C, com velocidade de aquecimento de 15°C/min, sendo esta temperatura mantida, no final, durante 5 minutos. O gás de arraste foi hidrogénio a pressão constante de 60 kPa e o detector de ionização de chama foi operado a uma temperatura de 380 °C.

4.4.2.5. *Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)*

O objectivo da análise de FT-IR foi confirmar os resultados analisados em GC-FID e realizar a caracterização funcional da fase líquida. As amostras foram preparadas misturando-se uma pequena quantidade desta com um sal altamente purificado, o brometo de potássio. A mistura foi triturada e prensada a fim de se formar uma pastilha pela qual a luz pudesse passar. A pastilha precisa de ser prensada a altas pressões a fim de garantir que ela seja translúcida, para o que é necessário utilizar uma prensa hidráulica apropriada. O brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, logo as únicas linhas espectrais visíveis são as da amostra.

O aparelho de FT-IR utilizado é da marca Perkin Elmer Spectrum BX e cada espectro foi realizado com resolução de 16 *scans* de 4cm^{-1} . Os espectros foram obtidos de 4000 a 400 cm^{-1} para o óleo de colza e de 4000 a 1500 cm^{-1} para as amostras de óleo tratado com hidrogénio analisadas.

4.4.2.6. *Análise elementar*

As fases líquidas que revelaram na análise em GC-FID uma conversão quase total em hidrocarbonetos foram analisadas num aparelho de análise elementar 2400 CHN – Elemental Analyser – Perkin Elmer, existente na Unidade de Emissões Zero do LNEG, a fim de serem determinados os teores em carbono, hidrogénio e azoto (oxigénio por diferença).

4.4.2.7. *Cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS)*

As fracções líquidas, que após a análise no GC-FID se revelaram com teores de hidrocarbonetos superiores a 80%, foram submetidas à análise em GC-MS, com o objectivo de identificar os principais compostos existentes em cada amostra. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso de marca Focus, acoplado ao espectrómetro de massa Polaris Q (Thermo Unicam). O cromatógrafo estava equipado com uma coluna, de marca Thermo TR-V1, com 60 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e $1,4\text{ }\mu\text{m}$ de espessura de filme. A amostra foi injectada, em modo de repartição, a uma temperatura de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após 2 minutos, a válvula de repartição de fluxo foi aberta com um fluxo de 30 mL/min . O gás de arraste foi hélio, a um fluxo constante de 1 mL/min . A temperatura da fonte iónica foi $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura do forno foi programada a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ com um tempo inicial isotérmico de 2 minutos, seguida de uma rampa de aquecimento até $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma velocidade de $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e com um tempo final isotérmico de 2 minutos. A aquisição foi inibida até aos 10,5 minutos, sendo a seguir efectuada em varrimento total, numa gama de massas entre 30 e 500 unidades de massa atómica.

A identificação dos picos de maior distinção, existentes em cada fase líquida analisada, foi realizada com recurso à biblioteca do programa e por comparação dos tempos de retenção obtidos para os padrões de hidrocarbonetos e alquilbenzenos injectados.

4.4.3. *Determinação da massa volúmica*

A massa volúmica das fases líquidas que apresentavam maior percentagem em hidrocarbonetos foi medida num densímetro digital de marca PAAR DMA 48, seguindo o procedimento da norma ISO 12185:1996.

No densímetro utilizado, a célula de medida, ou oscilador, é constituída por um tubo de vidro em forma de U no qual é introduzido, por meio de uma seringa, um determinado volume de amostra. Este tubo está envolvido por um invólucro de cobre que, por sua vez, se encontra ligado a um semiconductor. O semiconductor tem como função termostatar a célula. Um termómetro de resistência de platina mede a temperatura da célula e controla a corrente a aplicar ao semi-condutor por forma a que atinja a temperatura desejada. A oscilação depende da massa da amostra que lhe foi introduzida. O período de oscilação é periodicamente medido, consoante as condições programadas pelo operador, por um relógio de quartzo, que vai transmitir o valor medido ao processador que, por sua vez, calcula o valor da massa volúmica da amostra. A temperatura de ensaio escolhida foi de 15 °C.

Para encher a célula de medida, ligou-se a seringa, que contém a amostra, ao adaptador existente à entrada da célula. De seguida, ligou-se a iluminação da célula e empurrou-se o êmbolo da seringa devagar e continuamente. Deve-se garantir que toda a zona visível da célula fica cheia com a amostra. Após o enchimento, deixou-se a seringa ligada à célula e desligou-se a iluminação. O aparelho fornece o valor da massa volúmica, em g/cm^3 no mostrador.

4.4.4. Determinação da viscosidade

A viscosidade cinemática da amostra foi medida, segundo a norma portuguesa EN ISO 3104, utilizando um viscosímetro Cannon Fenske (Figura 4.11).

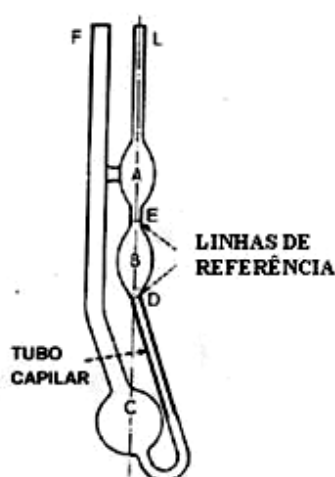


Figura 4.11 – Esquema do viscosímetro.

Após o viscosímetro estar perfeitamente limpo, desengordurado e seco este foi colocado na posição vertical invertida e introduziu-se o troço L no recipiente com a amostra. Usou-se a

sucção com uma bomba de vácuo introduzida no troço F para o líquido subir até que a amostra alcançasse o menisco E. De seguida, levantou-se o viscosímetro e colocou-se na posição normal secando-se a parte externa do troço L.

Colocou-se o viscosímetro dentro do banho termostatzado a 40°C preso a uma garra num suporte universal de modo a que o troço L estivesse perfeitamente na vertical e o bolbo A completamente submerso.

Passados 15 minutos, tempo em que se pode considerar a temperatura estabilizada, repetiu-se a sucção prévia do líquido usando a bomba de vácuo, colocada no ramal L e aspirou-se o líquido até que o nível alcançasse uns 7mm por cima do menisco E. Retirou-se a bomba e mediu-se o tempo que o líquido levou a fluir desde o menisco E até ao D. Fez-se várias medidas até obter valores concordantes.

Calculou-se a viscosidade cinemática, a partir do tempo de escoamento medido, e da constante do viscosímetro, C, aplicando-se a seguinte equação:

$$\nu = C \times t \quad (4.6)$$

em que ν é a viscosidade cinemática, em mm^2/s , C é a constante de calibração do viscosímetro, em mm^2/s^2 e t é a média dos tempos de escoamento em s.

4.4.5. Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) e do Poder Calorífico Inferior (PSI)

A partir da análise elementar da fase líquida foi possível calcular o poder calorífico de cada fase líquida, utilizando o método de Dulong (Viger, 2004). Segundo este método, o poder calorífico superior pode ser estimado a partir do calor libertado na combustão de carbono, hidrogénio livre e enxofre, através da seguinte equação:

$$\text{PCS (kJ/kg)} = 4,18 (8\,100\,C + 34\,400\,(H - O/8) + 2\,500\,S)/100 \quad (4.7)$$

em que PCS é o poder calorífico superior e C, H e S são as percentagens mássicas de cada um dos elementos obtidas na análise elementar.

O PCS é definido como a quantidade máxima de calor libertada pela combustão completa de um combustível. Considera-se que depois da combustão, todo o vapor de água (proveniente da humidade própria do combustível e da água formada pela combustão do hidrogénio do combustível) se encontra totalmente condensado.

Contudo, não se pode aproveitar todo o calor da combustão completa, sendo necessário retirar a parte correspondente à vaporização a 25°C da água existente no combustível e da que se forma durante a combustão, obtém-se então o Poder Calorífico Inferior (PCI). Esta grandeza pode ser determinada pela equação (4.8)

$$\text{PCI (kJ/kg)} = \text{PCS} - 4,18 \times 597 (O + 9H)/100 \quad (4.8)$$

Este método não é teoricamente correcto, dado que despreza os calores de formação dos compostos de carbono, hidrogénio e enxofre. Contudo, como as entalpias de formação dos hidrocarbonetos são pequenas, em comparação com os seus calores de combustão, a aplicação deste método raramente conduz a erros superior a 5% (Pinto, 1996).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ENSAIOS DE HIDROGENAÇÃO

5.1.1. Condições operacionais utilizadas

Como já foi referido, os ensaios de hidrogenação efectuados no âmbito deste trabalho tiveram como objectivo estudar o efeito das condições experimentais para seleccionar as melhores condições para diminuir a quantidade de triglicéridos existente no óleo vegetal e aumentar a conversão destes em hidrocarbonetos. As condições operacionais utilizadas para o efeito foram as apresentadas no Quadro 4.2, no entanto, a temperatura real média durante o tempo de reacção é ligeiramente diferente da temperatura estabelecida para o ensaio, uma vez que o controlo desta foi feito manualmente.

No Quadro 5.1 apresentam-se, para cada ensaio, a temperatura real média no tempo de reacção, a pressão média no tempo de reacção, a velocidade de aquecimento e o tempo de aquecimento.

O tempo de aquecimento dependeu da temperatura final pretendida. A pressão de trabalho foi diferente nos vários ensaios, pois o volume molar do hidrogénio varia com a temperatura. Note-se que a pressão de trabalho apresentada durante o tempo de reacção, não é a pressão de hidrogénio, pois quando é atingida a temperatura estabelecida para o ensaio, o processo de hidrogenação do óleo já foi iniciado, e o gás existente, para além do hidrogénio, já contém compostos resultantes das reacções entretanto ocorridas.

Quadro 5.1 – Temperatura e pressão média durante o tempo de reacção, velocidade de aquecimento e tempo de aquecimento de cada ensaio.

Ensaio	Temperatura média no tempo de reacção (°C)	Pressão média no tempo de reacção (psi)	V _{aquecimento} (°C/min)	T _{aquecimento} (min)
300°C, 6	301	210	6,3	44
350°C, 6	350	306	7,1	48
400°C, 6	406	446	6,2	56
400°C, 25	402	503	6,9	55
400°C, 120	403	655	6,9	55
200°C, 6, cat	202	263	5,5	32
200°C, 25, cat	201	250	5,5	33
200°C, 120, cat	202	277	5,5	32
300°C, 6, cat	303	342	6,4	44
300°C, 120, cat	300	400	5,7	49
350°C, 6, cat	347	342	7,0	48
400°C, 6, cat	398	546	6,7	56
400°C, 25, cat	402	697	6,6	57
400°C, 120, cat	402	824	6,8	55
400°C, 180, cat	404	865	6,4	60

Apesar de, como já foi referido, durante o tempo de reacção, a pressão se manter mais estável, continuou a demonstrar uma ligeira subida ao longo do tempo, subida esta, que em alguns ensaios se revelou mais acentuada, em virtude da formação de gases e vapores durante o processo reaccional. O valor médio de pressão apresentado no Quadro 5.1 é apenas indicativo, pois devido ao aumento de pressão ao longo do tempo de reacção, alguns valores de pressão medidos, apresentaram um grande desvio em relação ao valor médio.

As curvas de variação da pressão e das temperaturas do reactor em cada ensaio realizado são apresentadas no Anexo I.

5.1.2. Balanço mássico ao reactor

O cálculo da massa da fase líquida no final do ensaio foi efectuado utilizando a equação (4.4) descrita em 4.4.2. Para o cálculo da massa da fase gasosa utilizou-se o procedimento descrito em 4.4.1.3 (excepto para o ensaio realizado a 300 °C, com tempo de reacção de 6 minutos em que não foi possível medir o volume da fase gasosa). Não foi possível calcular os erros associados à determinação das várias massas porque as maiores causas de erros eram difíceis de contabilizar, nomeadamente perdas por evaporação e alterações de volumes iniciais. As grandezas medidas directamente (massa inicial de óleo e massa de fase líquida) eram as que apresentavam menores erros, devido à sensibilidade das balanças utilizadas. A massa inicial de hidrogénio calculada teve um grande erro associado, devido à baixa precisão do módulo indicador de pressão (10 psi) e do módulo indicador de temperatura (2°C), grandezas estas utilizadas no seu cálculo. Outro aspecto a salientar é o facto de se ter formado um composto sólido, nos ensaios efectuados sem catalisador a 400 °C com tempos de 25 e 120 minutos, cuja massa não foi possível contabilizar. As massas iniciais de óleo e de hidrogénio utilizadas em cada ensaio e as massas de fase líquida e gasosa obtidas em cada ensaio são apresentados no Quadro 5.2.

Tendo em conta a diferença obtida entre a massa dos reagentes e a massa dos produtos determinou-se o erro de fecho do reactor utilizando a equação (5.1)

$$m_{\text{óleo inicial}} + m_{\text{H}_2 \text{ inicial}} = m_{\text{líquido final}} + m_{\text{gás final}} + \text{erro de fecho} \quad (5.1)$$

Quadro 5.2 – Massa inicial de óleo e de hidrogénio e massa de líquido e gás obtidas no final da reacção.

Ensaio	Massa inicial de óleo (g)	Massa inicial de hidrogénio (g)	Massa de fase líquida (g)	Massa de fase gasosa (g)	Erro de fecho relativo (%)
300°C, 6	27,4	1.0	23,1	--	
350°C, 6	27,3	0.9	24,0	7,05	10
400°C, 6	27,6	0.9	22,5	6,45	2
400°C, 25	54,6	0.9	51,0	8,14	7
400°C, 120	55,7	0.9	36,0	11,83	15
200°C, 6, cat	55,6	0.9	49,8	3,14	6
200°C, 25, cat	54,6	0.8	52,2	2,10	2
200°C, 120, cat	52,4	0.9	48,8	1,83	5
300°C, 6, cat	54,4	0.9	49,7	3,08	5
300°C, 120, cat	53,4	0.8	48,0	3,75	5
350°C, 6, cat	54,7	0.9	48,3	3,34	7
400°C, 6, cat	53,9	0.9	45,0	7,12	5
400°C, 25, cat	56,3	0.9	41,0	9,02	12
400°C, 120, cat	55,7	0.9	38,0	13,85	8
400°C, 180, cat	54,6	0.9	37,0	13,92	8

Os balanços mássicos efectuados a todos os ensaios, conduziram a erros de fecho, calculados pela equação (5.1), que oscilaram entre 2 e 15 %, na pior das hipóteses, uma vez que para a maioria dos casos foram obtidos valores inferiores a estes.

5.1.3. Rendimento dos produtos de reacção

O rendimento mássico das duas fases (gasosa e líquida) foi determinado pelas equações (4.3) e (4.5) para a fase gasosa e líquida, respectivamente, e constatou-se, como seria de esperar, que a massa de gás obtida em cada ensaio variava com a temperatura e com o tempo de reacção (Figuras 5.1 e 5.2).

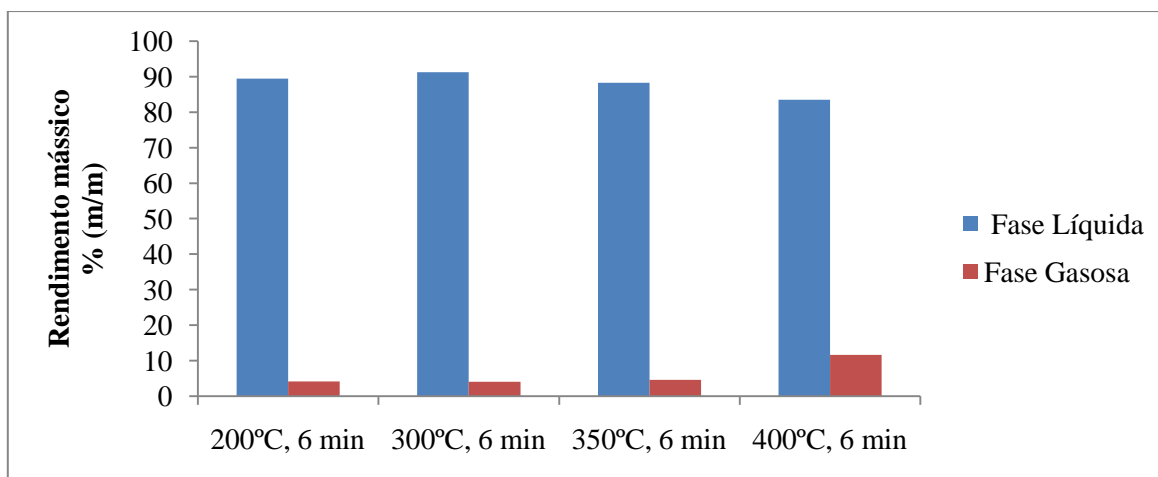


Figura 5.1 – Variação do rendimento mássico de líquidos e gases com a variação da temperatura de reacção.

Com aumento da temperatura (Figura 5.1), mantendo o mesmo tempo de reacção, o teor de fase gasosa mantém-se constante entre os 200 e os 300°C, aumentando a partir de 350 °C.

O aumento do tempo de reacção também privilegia a formação de substâncias gasosas, como se pode observar pela Figura 5.2. O aumento do rendimento mássico de gás, não só está relacionado com o aumento do volume formado, como também, com o aumento da sua massa volúmica que são potenciados pelo aumento da temperatura e do tempo de reacção.

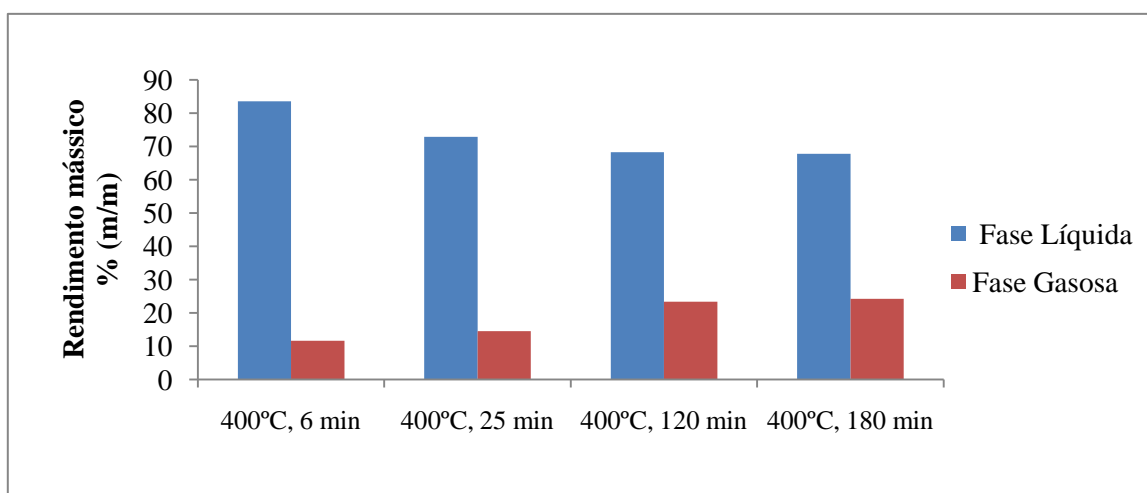


Figura 5.2 – Variação do rendimento mássico de líquidos e gases com a variação do tempo de reacção.

Estes dois factores poderão resultar do aumento da conversão de triglicéridos, em ácidos gordos e em hidrocarbonetos que resulta na formação de propano, dióxido de carbono, monóxido de carbono e de outros hidrocarbonetos resultantes da quebra de ligações químicas entre os átomos de carbono, com número de átomos de carbono reduzido e que são gasosos em condições normais de pressão e temperatura.

Os resultados obtidos são concordantes com os observados no estudo de da Rocha, 1993, quando utilizou as condições descritas no Quadro 3.2. O autor ao efectuar ensaios a 360, 395 e

430 °C observou que o rendimento em gás aumentava, progressivamente, 30% entre 360 e 430 °C.

A comparação dos rendimentos obtidos em função do tempo, com os resultados apresentados na literatura, não foi possível de realizar porque não foram encontrados estudos relativos ao efeito do aumento do tempo de reacção no rendimento mássico da fase gasosa obtida.

5.1.4. Determinação da massa volúmica da fase gasosa

A massa volúmica do gás obtido em cada ensaio, determinada pelo método descrito em 4.4.1., é apresentada no Quadro 5.3. Como já foi referido, não foi medida a massa volúmica do gás resultante do ensaio realizado sem catalisador, a 300 °C.

Quadro 5.3 – Massa volúmica da fase gasosa obtida em cada ensaio.

Ensaio	Massa volúmica (kg/m³)
350°C, 6	0,7
400°C, 6	0,56
400°C, 25	0,60
400°C, 120	0,79
200°C, 6, cat	0,39
200°C, 25, cat	0,24
200°C, 120, cat	0,19
300°C, 6, cat	0,34
300°C, 120, cat	0,40
350°C, 6, cat	0,34
400°C, 6, cat	0,59
400°C, 25, cat	0,73
400°C, 120, cat	0,92
400°C, 180, cat	0,98

Pelo Quadro 5.3 foi possível observar que a massa volúmica da fase gasosa aumenta com a temperatura, tanto nos ensaios realizados na presença de catalisador, com tempo de reacção de 6 minutos, como nos ensaios realizados na presença de catalisador, com tempo de reacção de 120 minutos. No entanto, nos ensaios realizados na ausência de catalisador, com um tempo de

reação de 6 minutos observou-se uma diminuição da massa volúmica da fase gasosa resultante do ensaio realizado a 400 °C, quando comparada com a fase gasosa resultante do ensaio realizado a 350 °C.

Contrariamente ao que se observou nos ensaios realizados a temperaturas mais elevadas, nos ensaios efectuados a 200°C, na presença de catalisador, observou-se uma diminuição da massa volúmica da fase gasosa com o aumento do tempo de reação.

Numa tentativa de analisar a variação da massa volúmica com o tempo e com a temperatura, optou-se por apresentar graficamente algumas das suas variações. A Figura 5.3 apresenta a alteração da massa volúmica da fase gasosa com o aumento da temperatura em todos os ensaios realizados na presença de catalisador, com um tempo de reação de 6 minutos.

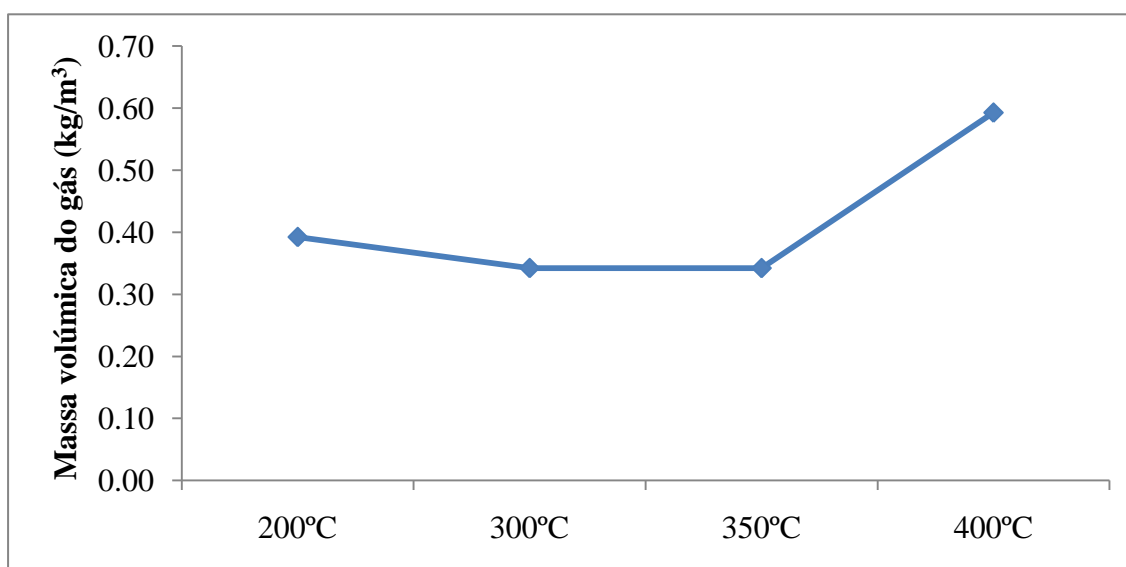


Figura 5.3 – Alteração da massa volúmica da fase gasosa com a temperatura dos ensaios realizados na presença de catalisador com um tempo de reação de 6 minutos.

Analisando a variação da massa volúmica do gás com a temperatura do ensaio (Figura 5.3), observa-se que esta se manteve constante a temperaturas mais baixas (de 200 a 350°C) e aumentou a 400°C. O aumento da massa volúmica do gás com a temperatura poderá estar relacionado com dois factores: o aumento da formação de substâncias resultantes da desoxigenação dos triglicéridos, nomeadamente propano, dióxido de carbono, monóxido de carbono e algum vapor de água e o aumento da quebra das cadeias de hidrocarbonetos formados após a desoxigenação. As substâncias gasosas resultantes da quebra das cadeias de carbono poderão ser hidrocarbonetos com um número reduzido de átomos de carbono. A semelhança entre as massas volúmicas dos produtos obtidos a temperaturas mais baixas poderá indicar que o gás resultante desses três ensaios tem uma composição idêntica.

Na Figura 5.4 observa-se o aumento da massa volúmica da fase gasosa obtida nos ensaios realizados a 400 °C, com o aumento do tempo de reação. O aumento da conversão dos

monoglicerídeos e diglicerídeos em ácidos gordos, que resultaram na formação de propano e a quebra dos hidrocarbonetos, que aumenta a formação de substâncias com menor número de átomos de carbono, são os dois possíveis factores causadores do efeito observado.

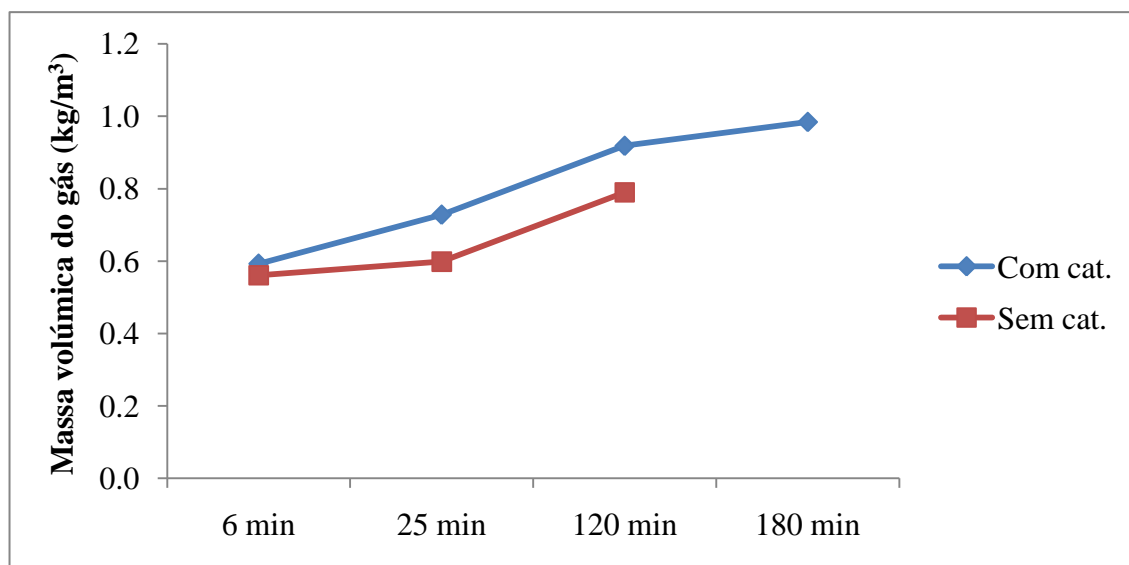


Figura 5.4-Evolução da massa volúmica da fase gasosa com o tempo de reacção dos ensaios realizados a 400°C com e sem catalisador.

Observou-se que a massa volúmica da fase gasosa dos ensaios realizados na presença de catalisador foi ligeiramente superior à da fase gasosa obtida nos ensaios realizados na ausência de catalisador, no entanto esta diferença não é conclusiva devido ao erro experimental que poderá estar inerente à medida desta grandeza.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA FASE LÍQUIDA

5.2.1. Caracterização funcional

Sendo o objectivo deste trabalho determinar as melhores condições para a produção de um biocombustível líquido, apenas se procedeu á análise qualitativa da fase líquida resultante de casa ensaio.

5.2.1.1. Destilação da fase líquida

As fases líquidas resultantes dos ensaios sem catalisador, realizados a 300, 350 e 400°C, com duração de 6 minutos, foram destiladas, conforme descrito em 4.4.2.2. Devido à água existente nas amostras, resultante das reacções de hidredesoxigenação e descarbonilação, a destilação da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400°C foi realizada com dificuldade, tornando-se, provavelmente pela mesma razão, impossível efectuar a destilação da fase líquida resultante dos ensaios efectuados com catalisador.

Durante a destilação, quando se atingiram temperaturas próximas de 250 °C, os compostos líquidos restantes começaram a decompor-se libertando fumo negro. O resíduo final apresentava uma cor negra e elevada viscosidade o que impediu a sua remoção para posterior análise e determinação do seu volume.

As curvas de destilação obtidas, apresentadas na Figura 5.5, estão posicionadas entre as curvas de gasóleo e de gasolina (Pinto, 1996). A percentagem de compostos líquidos, com ponto de ebulição inferior a 250 °C, variou entre 36% e 70% (v/v), sendo obtido o valor mais elevado para o produto resultante do ensaio efectuado a 300 °C. No entanto, nesta destilação, a percentagem de produtos com pontos de ebulição inferiores a 150 °C é de apenas 7%, sendo este valor inferior ao obtido nas destilações dos líquidos resultantes dos ensaios efectuados a 350 e 400 °C (18 e 12% respectivamente). Este resultado pode dever-se à quase ausência de água na mistura ou à ausência de compostos com número de átomos de carbono reduzido, resultantes da quebra dos hidrocarbonetos formados ou dos ácidos gordos e glicerídeos ainda existentes.

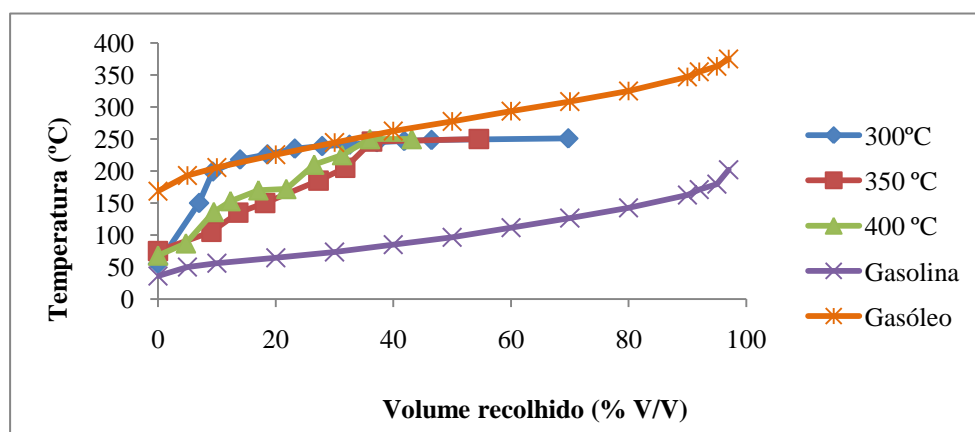


Figura 5.5– Curvas de destilação obtidas para as fases líquidas dos ensaios realizados sem catalisador, com duração de 6 minutos a 300, 350 e 400 °C.

Comparando com a curva de destilação obtida para o NExBTL, biocombustível da Neste Oil na qual 30% do volume é recolhido antes dos 250 °C e 95% antes dos 300°C (Hodge 2006)

observa-se alguma semelhança, o que se poderá significar a existência de alguma semelhança entre a composição química apresentada pelos produtos líquidos obtidos e o biocombustível da Neste Oil.

5.2.1.2. Taxa de desaparecimento de triglicéridos

A técnica de TLC foi aplicada às fases líquidas resultantes dos ensaios realizados a 300 e 350 °C, com catalisador e com tempo de reação de 6 minutos, e às fracções obtidas na destilação da fase líquida resultante dos ensaios realizados a 300, 350 e 400°C, na ausência de catalisador. Além disso foi aplicada a técnica, a uma amostra de biodiesel, para efeitos comparativos.

Comparando o perfil cromatográfico do óleo com o perfil das fases líquidas resultantes dos ensaios realizados a 300 e 350 °C, observou-se o desaparecimento quase total, da mancha de triglicéridos existente aquando da migração do óleo vegetal na placa de sílica (Figura 5.6).

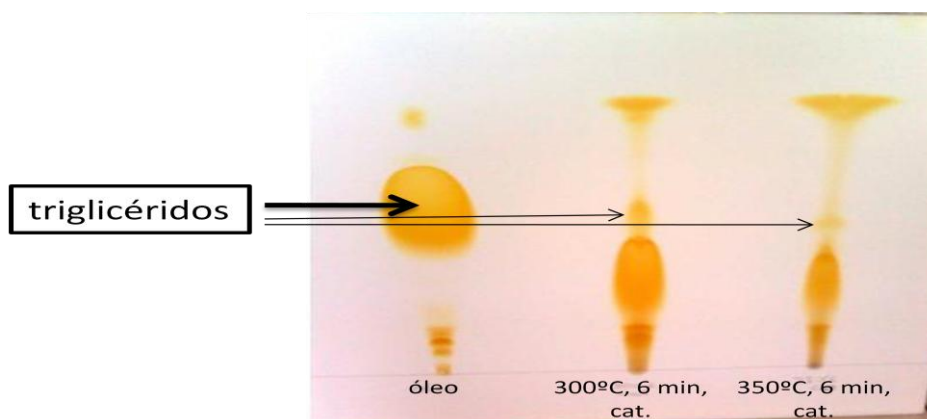


Figura 5.6 – Perfil cromatográfico do óleo de colza e do óleo tratado com hidrogénio a 300°C e a 350°C.

Observou-se também que o aumento da temperatura é favorável à conversão dos triglicéridos noutro tipo de compostos, no entanto, tal como foi feito, este procedimento não permite fazer outro tipo de inferências.

Comparando o biodiesel com o óleo tratado com hidrogénio a 300°C e 350°C, na presença de catalisador observou-se que a mancha dos ésteres metílicos que constituem maioritariamente o biodiesel não aparece nas amostras de óleo tratado com hidrogénio, tal como seria de esperar (Figura 5.7).

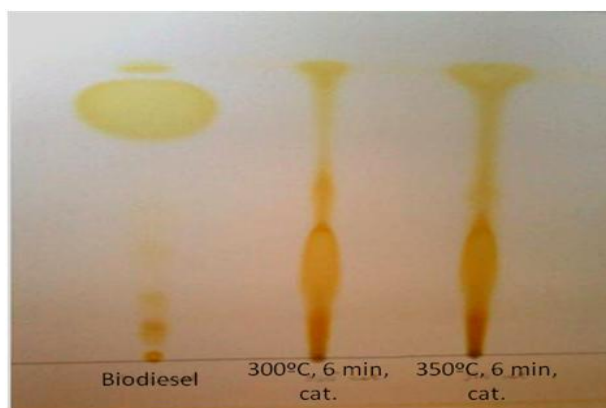


Figura 5.7– Perfil cromatográfico do biodiesel e do óleo tratado com hidrogénio a 300°C e a 350°C.

Como seria de esperar, em relação às fracções destiladas de óleo tratado com hidrogénio, observou-se, da mesma forma o desaparecimento dos triglicéridos. Esta técnica é uma forma simples, prática e sem grandes custos, de verificar a conversão de triglicéridos noutra tipo de compostos.

5.2.1.3. *Perfis de concentração dos diferentes grupos funcionais*

As fases líquidas de todos os ensaios foram submetidas à técnica de CG-FID, de forma a determinar o perfil cromatográfico e a estimar a volatilidade dos componentes destas fases. Utilizando o mesmo programa foram também analisados padrões cromatográficos de compostos com grupos funcionais considerados relevantes nomeadamente hidrocarbonetos, ácidos gordos, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicéridos (Anexo II). Com base nos tempos de retenção dos padrões cromatográficos individuais definiram-se gamas de retenção nas quais se considerou ser eluídos os componentes da fase líquida pertencentes aos vários grupos funcionais avaliados. Os tempos de retenção obtidos para cada padrão injectado e os intervalos de tempos de retenção considerados para cada grupo funcional estão apresentados no Quadro 5.4. Nesta análise não foram considerados outros grupos funcionais que poderão surgir no processo de hidrogenação, nomeadamente os ésteres.

Quadro 5.4 – Tempo de retenção de cada grupo funcional e intervalo estabelecido para cada grupo funcional

Padrões utilizados	Tempo de retenção (min)	Grupos funcionais	Intervalo de grupos funcionais (min)
Glicerol	2,94	Outros	0-5,2
C ₁₆ H ₃₄	4,29		
C ₁₇ H ₃₆	4,68		
C ₁₈ H ₃₈	5,01		
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	5,23	Ácidos gordos	5,2-7,0
C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (66almítico)	5,85		
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (linoleico)	6,35		
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (oleico)	6,43		
C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (esteárico)	6,41		
C ₂₂ H ₄₄ O ₂	7,50		
Monoleína	7,828	Monoglicéridos	7,0-9,5
Dioleína	11,898	Diglicéridos	9,5-12,0
Trioleína	15,833	Triglicéridos	13,0-17,0

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam a taxa de conversão dos triglicéridos das fases líquidas resultantes de todos os ensaios, com e sem catalisador, respectivamente.

No que respeita aos ensaios realizados com catalisador (Figura 5.8) observa-se que a conversão de triglicéridos em outros grupos funcionais é mais eficiente a temperaturas iguais ou superiores a 300 °C e a tempos de retenção superiores a 6 minutos.

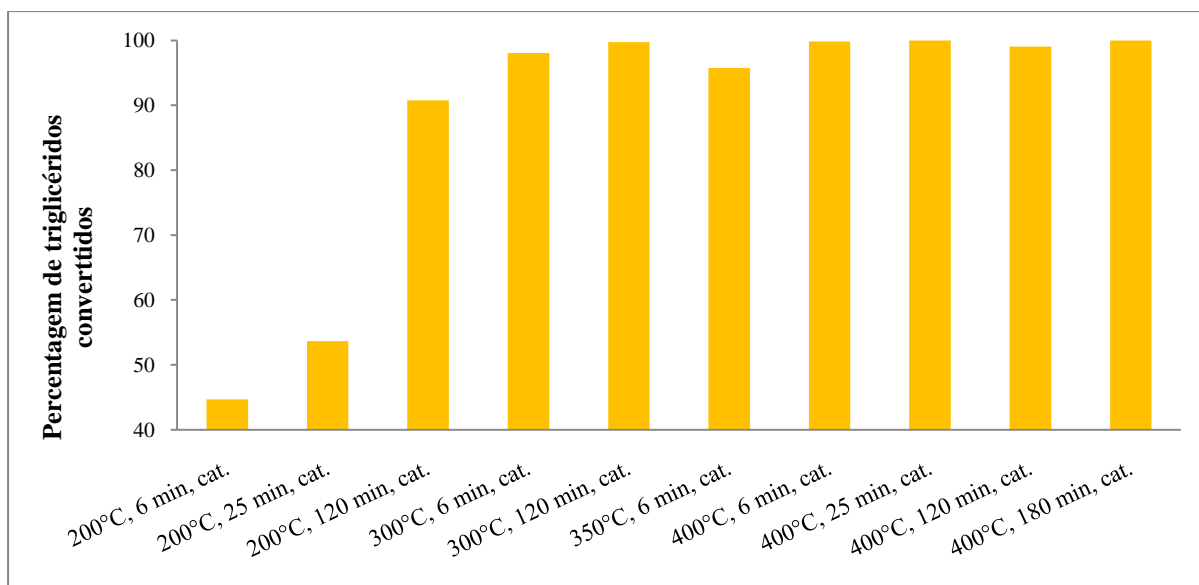


Figura 5.8 – Taxa de conversão de triglicéridos em todos os ensaios efectuados com catalisador.

Na Figura 5.9, observa-se uma maior eficiência do processo de hidrogenação sem catalisador, a temperaturas mais baixas, em virtude de se observarem taxas de conversão mais elevadas quando comparadas com as taxas obtidas nos ensaios realizados com catalisador nas mesmas condições.

No entanto, é de salientar que a fase líquida resultante dos ensaios realizados a 300, 350 e 400°C com tempo de reacção de 6 minutos, foi sujeita a destilação até 250°C, o que poderá ter proporcionado a quebra térmica de alguns triglicéridos ainda existentes.

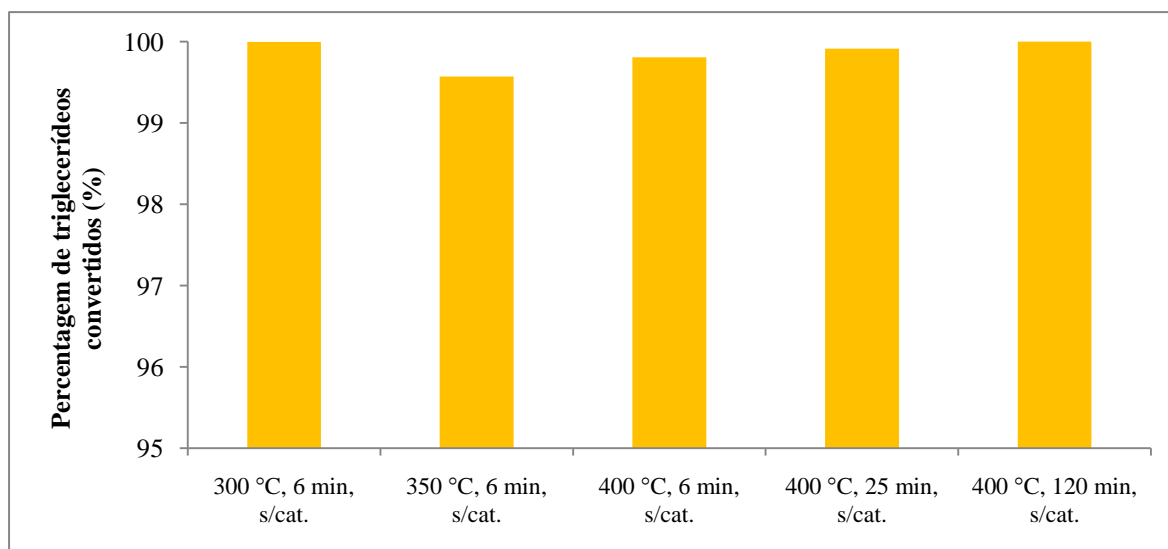


Figura 5.9 – Taxa de conversão de triglicéridos em todos os ensaios efectuados sem catalisador.

Efeito da temperatura no processo de hidrogenação

Um dos parâmetros em estudo neste trabalho é a temperatura. Conforme o Quadro 5.1, na presença do catalisador, fez-se variar a temperatura entre os 200 e os 400°C em ensaios com um tempo de reacção de 6 minutos (Figura 5.10)

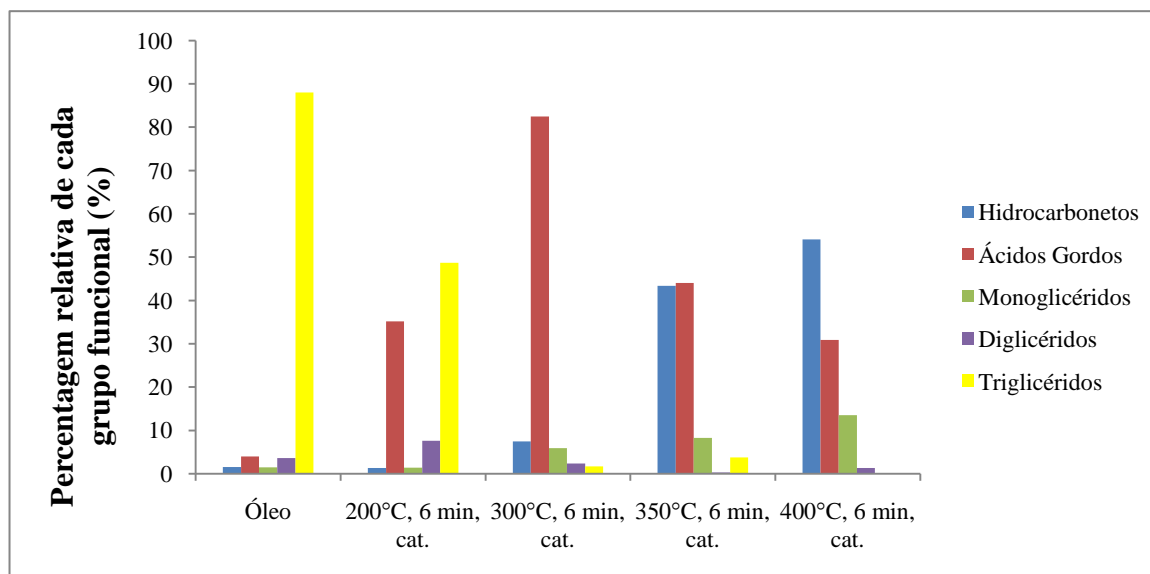


Figura 5.10 – Estudo do efeito da temperatura em reacções com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.

O aumento da temperatura do ensaio, condicionou a percentagem relativa de cada grupo funcional existente na fase líquida, tendo sido observada maior taxa de desoxigenação dos triglicéridos nos ensaios realizados a 300°C, a 350 °C e a 400°C.

Os ensaios realizados com um tempo de reacção de 6 minutos, mostraram que temperaturas entre 300°C e 400°C não foram suficiente para uma desoxigenação completa dos compostos oxigenados, dado que a presença de diglicéridos e de monoglicéridos e ácidos gordos ainda foi apreciável. No entanto, a 300°C, a fase líquida era maioritariamente constituída por ácidos gordos (82,5 %), sendo a percentagem de conversão de glicéridos neste tipo de compostos elevada (cerca de 90%).

Segundo Guzman, 2010, este tipo de reacções a ocorrer pode indicar que o processo ainda estava na fase inicial (Quadro 3.1).

Na Figura 5.10 também se observa que as reacções iniciais (conversão dos triglicéridos em ácido gordos) iniciaram-se antes de ser atingida a temperatura estabelecida para cada ensaio, dado que a 200°C, parte dos triglicéridos (50%) já estavam convertidos em ácidos gordos. O objectivo do ensaio a 200 °C era permitir a identificação das reacções iniciais, pela análise do tipo de compostos maioritários existente na fase líquida resultante e verificar se existia a

possibilidade de realizar a hidrogenação de óleo a uma temperatura mais baixa, por forma a diminuir os gastos energéticos.

Os ensaios realizados a temperaturas mais elevadas mostraram o aumento da formação de hidrocarbonetos, provavelmente devido à conversão dos ácidos gordos neste tipo de compostos. Comparativamente ao ensaio realizado a 300 °C, a percentagem relativa dos ácidos gordos diminuiu cerca de 47% no ensaio realizado a 350 °C e cerca de 63% no ensaio realizado a 400 °C.

No ensaio realizado a 350°C a percentagem de formação de hidrocarbonetos foi de cerca de 38%, enquanto que o óleo de colza inicial apenas apresentava um valor de 1,5%. A percentagem de formação de hidrocarbonetos foi ainda mais elevada no ensaio realizado a 400°C, sendo a percentagem de formação de hidrocarbonetos de cerca de 54%.

O processo de hidrogenação, na ausência de catalisador, também não foi completo, dado que ainda existe uma taxa elevada de diglicéridos e monoglicéridos nas fases líquidas resultantes dos ensaios realizados às três temperaturas testadas (Figura 5.11). No entanto, à semelhança dos ensaios realizados na presença de catalisador, observou-se uma diminuição na percentagem relativa de compostos oxigenados entre os 300 °C e os 400 °C. Em relação ao óleo, a fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C apresentou uma taxa de desoxigenação de 73%.

Relativamente aos ensaios efectuados na ausência de catalisador, com um tempo de reacção de 6 minutos, a percentagem relativa de hidrocarbonetos existente no óleo tratado com hidrogénio foi superior à percentagem relativa obtida na hidrogenação na presença de catalisador (Figura 5.10). Este resultado poderá ser devido à destilação das fases líquidas, previamente realizada, que por um lado potenciou a quebra das ligações entre os carbonos das cadeias de ácidos gordos, e por outro, não permitiu aproveitar todo o volume de óleo tratado com hidrogénio obtido, devido à dificuldade em retirá-lo do balão de destilação. A perda de parte deste volume reflecte-se na perda de compostos com pontos de ebulição mais elevados, isto é, mono-, di- e triglicéridos.

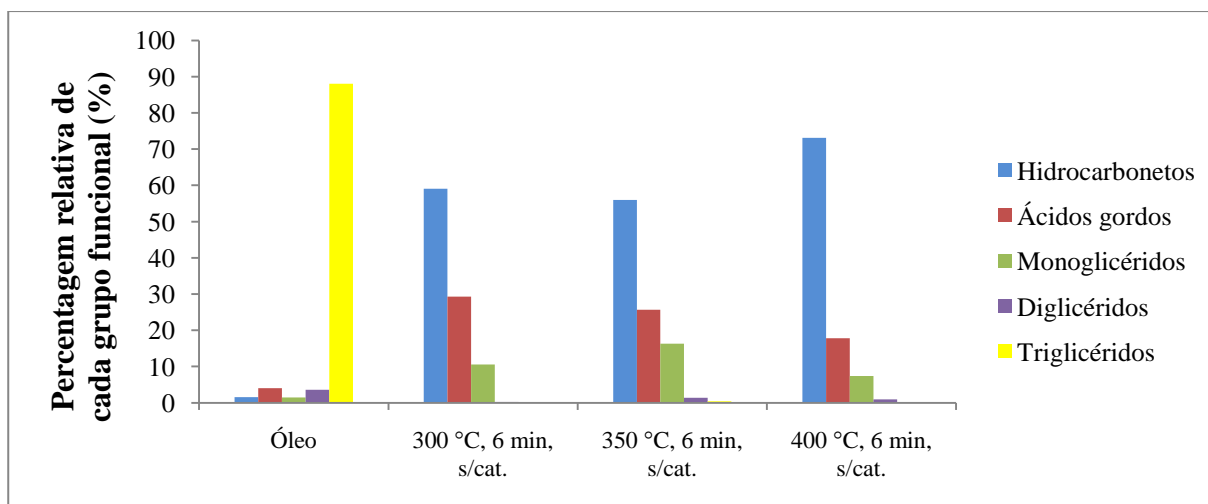


Figura 5.11 – Estudo do efeito da temperatura em reacções com tempo de reacção de 6 minutos na ausência de catalisador.

Na ausência de catalisador, não foi realizado o ensaio a 200°C, porque se observou que, na presença de catalisador, o processo não era eficiente existindo ainda uma grande quantidade de triglicéridos (Figura 5.10).

Efeito do tempo de reacção no processo de hidrogenação

No estudo do efeito da temperatura observou-se que, a 400 °C, se tinha obtido um teor de hidrocarbonetos mais elevado (54%) do que o valor obtido nas restantes temperaturas. Face a esta situação, esta temperatura foi seleccionada para estudar o efeito do tempo de reacção. Na Figura 5.12 pode observar-se o efeito deste parâmetro na composição dos produtos líquidos obtidos após hidrogenação do óleo de colza.

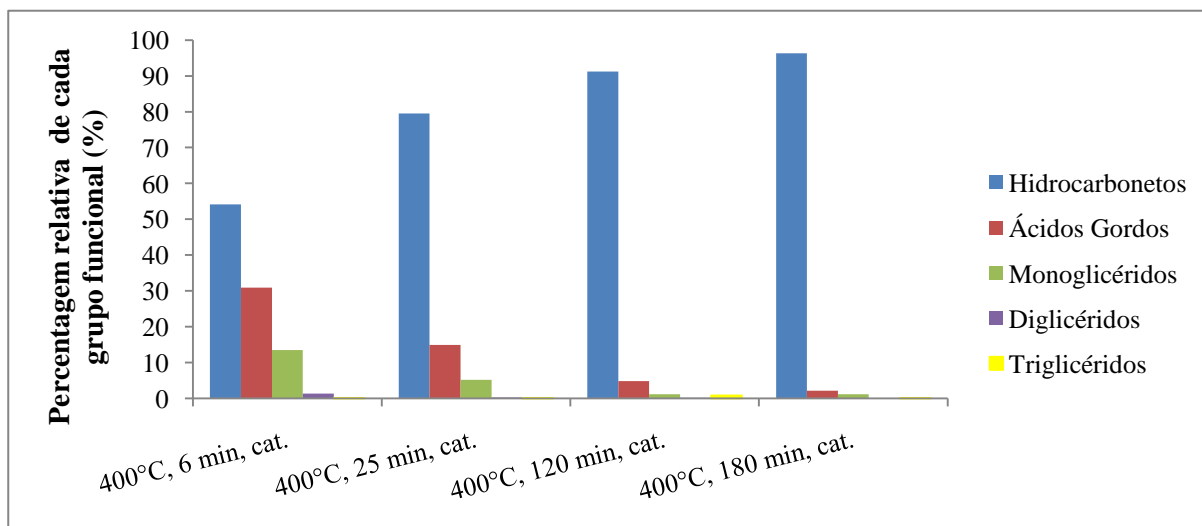


Figura 5.12 – Estudo do efeito do tempo de reacção em ensaios com temperatura de 400°C na presença de catalisador.

O processo de hidrogenação tornou-se mais eficiente quando a mistura reaccional permaneceu mais tempo no reactor. A percentagem de formação de hidrocarbonetos aumentou quando

foram utilizados tempos de reacção mais longos, sendo obtido o valor mais elevado (96,3%) para o ensaio realizado a 180 minutos. Observou-se também pela Figura 5.12, que o aumento do tempo de permanência no reactor favoreceu o desaparecimento dos diglicerídeos e dos monoglicerídeos.

Na Figura 5.13 pode ser observado que o aumento do tempo de reacção permitiu aumentar a conversão em hidrocarbonetos, mesmo quando foi utilizada uma temperatura de ensaio menor, 300°C. No ensaio efectuado a 300°C durante 120 minutos, a percentagem de ácido gordos foi cerca de 60,6% e a de hidrocarbonetos apenas de 20,3 %. Apesar de se ter observado um aumento do teor de hidrocarbonetos, com o aumento do tempo de reacção, a temperatura de 300 °C não foi suficiente para ser realizado o hidrotratamento de uma forma eficiente.

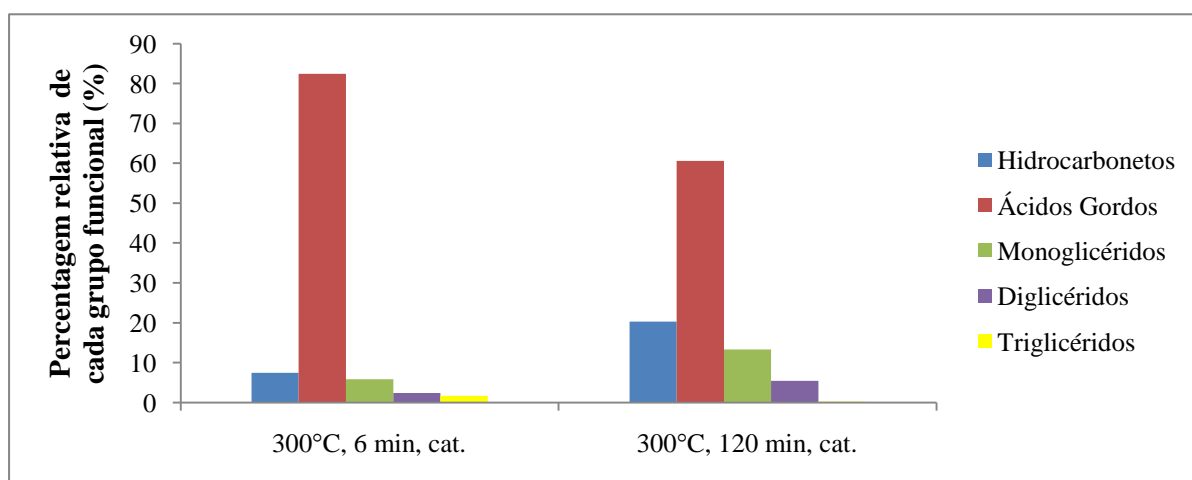


Figura 5.13 – Estudo do efeito do tempo de reacção em ensaios com temperatura de 300°C na presença de catalisador.

Nos ensaios efectuados a 200 °C, mesmo com um tempo de reacção de 120 minutos, obteve-se uma fase líquida com 8 % de triglicéridos e apenas 1 % em hidrocarbonetos (Figura 5.14). A temperatura de 200 °C e um tempo de reacção de 120 minutos não parecem ser suficientes para converter todos os triglicéridos em ácidos gordos.

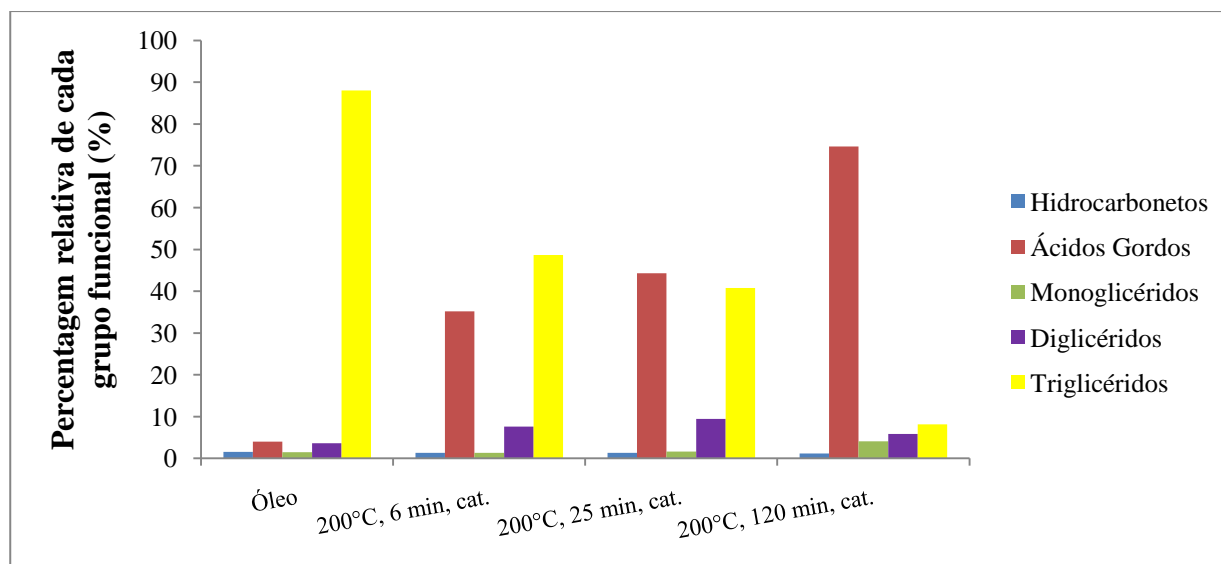


Figura 5.14 - Estudo do efeito da temperatura em reacções com tempo de reacção de 6 minutos na ausência de catalisador.

Além disso, a percentagem de hidrocarbonetos existente na fase líquida resultante do ensaio realizado com um tempo de reacção de 120 minutos é semelhante à existente no óleo de colza, o que poderá levar a concluir que não se formaram hidrocarbonetos a esta temperatura e que a única reacção ocorrida foi a quebra das ligações entre o carbono e o oxigénio que permitem a formação dos ácidos gordos e do propano. O aumento de 94, 6% na percentagem de ácidos gordos existente no óleo tratado durante 120 minutos, e a semelhança na percentagem de hidrocarbonetos, comparativamente ao óleo (1,5%), poderão ser bons indicadores dessa conclusão. Também se observou que não existem aumentos nas percentagens relativas dos mono- e diglicéridos durante o aumento do tempo de reacção, o que poderá indicar que a quebra das três ligações entre o carbono e o oxigénio ocorre simultaneamente, promovendo a conversão quase directa de triglicérido a ácido gordo.

Na ausência de catalisador, também a 400°C, observou-se que o processo não foi tão eficiente (Figura 5.15) porque, exceptuando-se o ensaio realizado com um tempo de reacção de 6 minutos, o teor em hidrocarbonetos foi inferior ao teor obtido nas mesmas condições com catalisador. Tal como já foi referido, a fase líquida resultante do ensaio a 6 minutos foi destilada até 250°C, não tendo sido possível aproveitar todo o volume de fase líquida correspondente aos compostos mais pesados. A destilação também pode ter potenciado a quebra térmica de algumas cadeias de triglicéridos e de ácidos gordos em hidrocarbonetos.

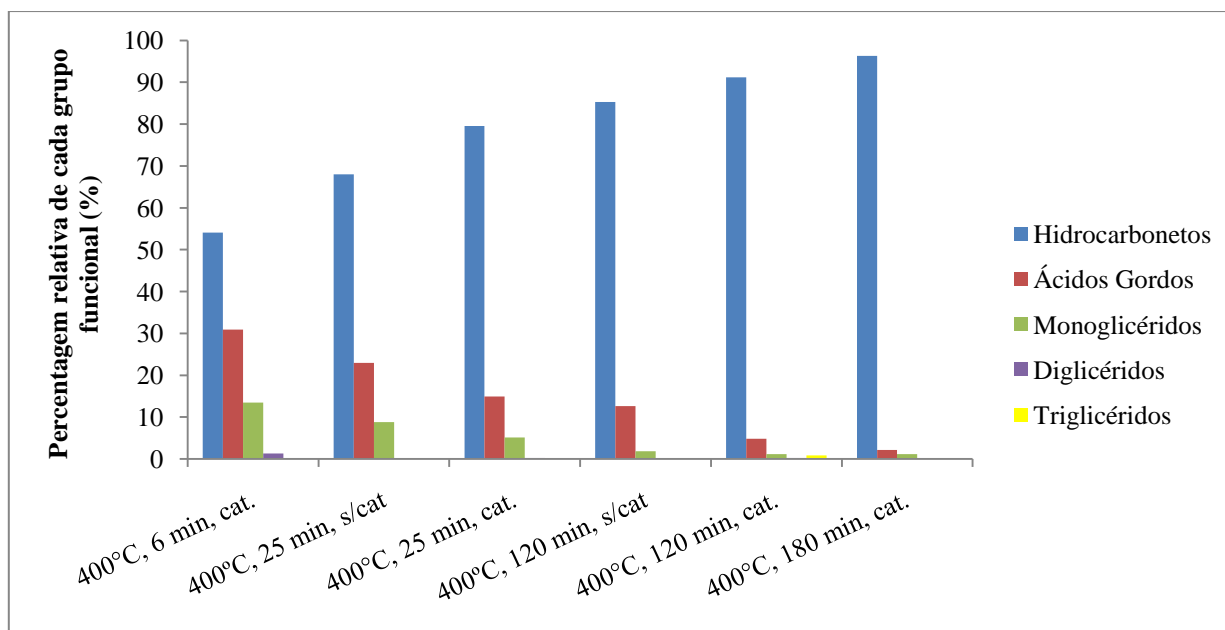


Figura 5.15 – Estudo do efeito do tempo de reacção em ensaios realizados a 400 °C na ausência e na presença de catalisador.

Nos ensaios com duração de 25 e 120 minutos observou-se a formação de um sólido no fundo do reactor, sendo este de maior quantidade no ensaio com duração de 120 minutos. Nos ensaios realizados com catalisador o aparecimento do sólido não foi observado. Na Figura 5.15 pode observar-se claramente que a presença de catalisador foi benéfica uma vez que promoveu a conversão de ácidos gordos e de monoglicéridos e de ácidos gordos em hidrocarbonetos. Para o ensaio realizado a 25 minutos a presença de catalisador permitiu aumentar a percentagem de formação de hidrocarbonetos em 17 %, enquanto que quando o processo de hidrogenação decorreu durante 120 minutos o aumento da percentagem de formação de hidrocarbonetos foi de cerca de 7 %.

A Figura 5.16 apresenta a evolução da formação de hidrocarbonetos em todos os ensaios efectuados com catalisador.

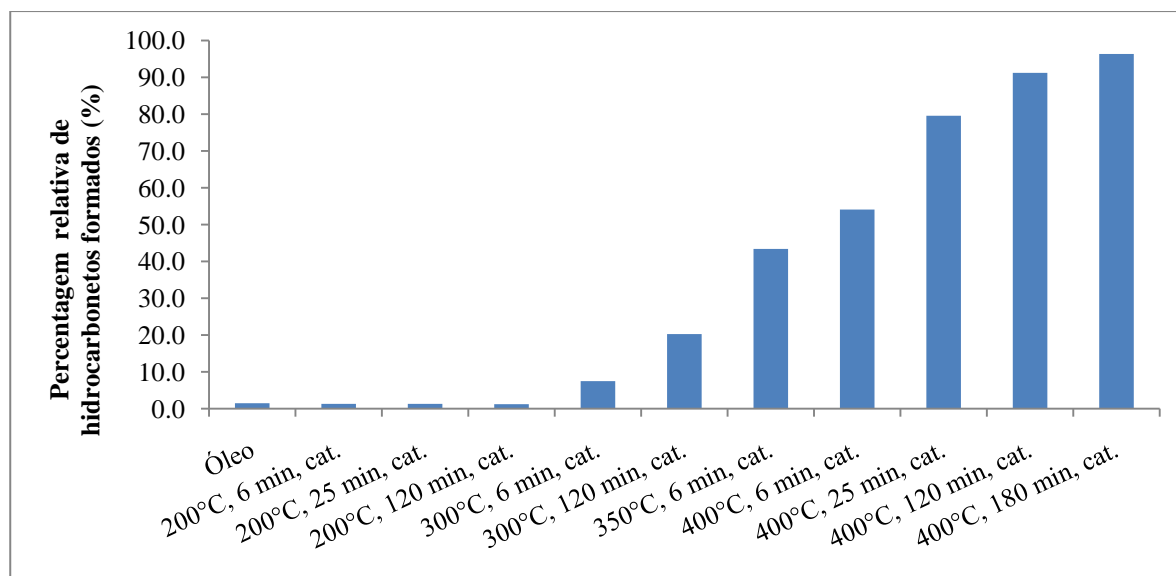


Figura 5.16 – Formação de hidrocarbonetos em todos os ensaios efectuados com catalisador.

Observou-se o aumento da conversão em hidrocarbonetos com o tempo e com a temperatura de reacção, sendo a hidrogenação realizada a 400 °C, durante 180, com catalisador a mais eficiente, uma vez que a percentagem de formação de hidrocarbonetos foi de 96,3 %.

5.2.1.4. *Análise em FT-IR das fases líquidas com maior teor em hidrocarbonetos*

As fases líquidas que apresentavam, pela análise em CG-FID, maior quantidade de hidrocarbonetos foram também analisadas por FT-IR para poder confirmar a ocorrência de desoxigenação no processo de hidrogenação. As amostras foram previamente secas com sulfato de sódio anidro para retirar toda água existente.

A Figura 5.17 apresenta a análise realizada ao óleo de colza, dado que o espectro obtido foi utilizado para comparar com os espectros dos produtos líquidos obtidos após hidrogenação, a fim de confirmar a informação obtida por outros métodos de análise.

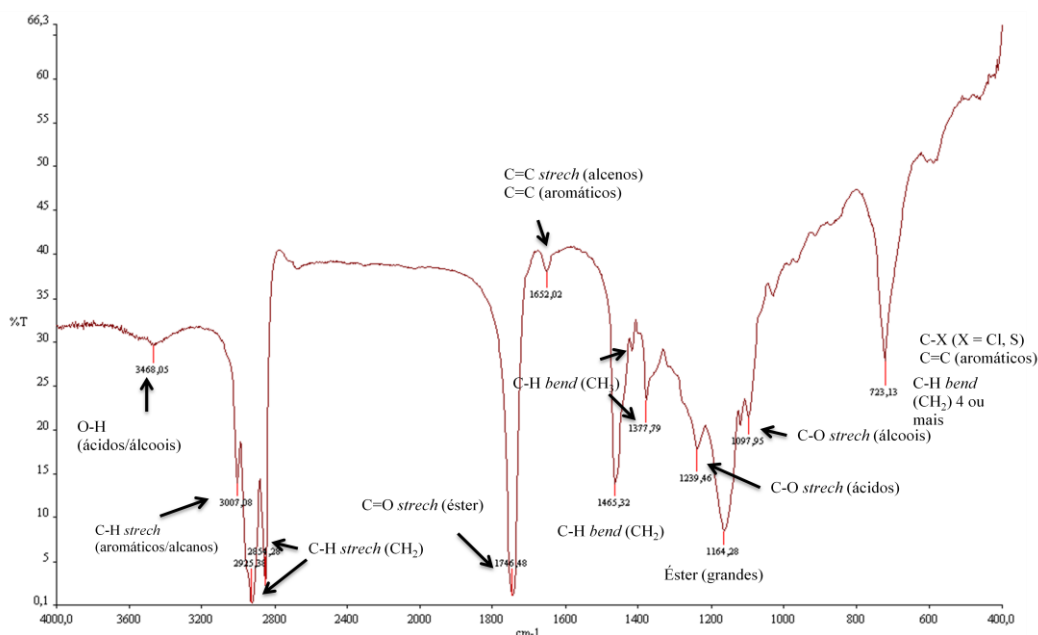


Figura 5.17 – Espectro de FT-IR do óleo de colza.

No espectro do óleo de colza, observa-se a presença dos grupos funcionais espectáveis de um óleo vegetal: ésteres, ácidos gordos, cadeias de alcanos maioritariamente saturadas e algumas insaturadas.

Nas Figuras 5.18 e 5.19 são apresentados os espectros das fases líquidas resultantes dos ensaios realizados com catalisador a 400°C e com tempos de reacção de 120 e 180 minutos e da fase líquida resultante do ensaio realizado sem catalisador. O espectro apresentado na Figura 5.18 pode ser comparado com o da Figura 5.20, referente ao produto líquido obtido nas mesmas condições experimentais, mas sem catalisador.

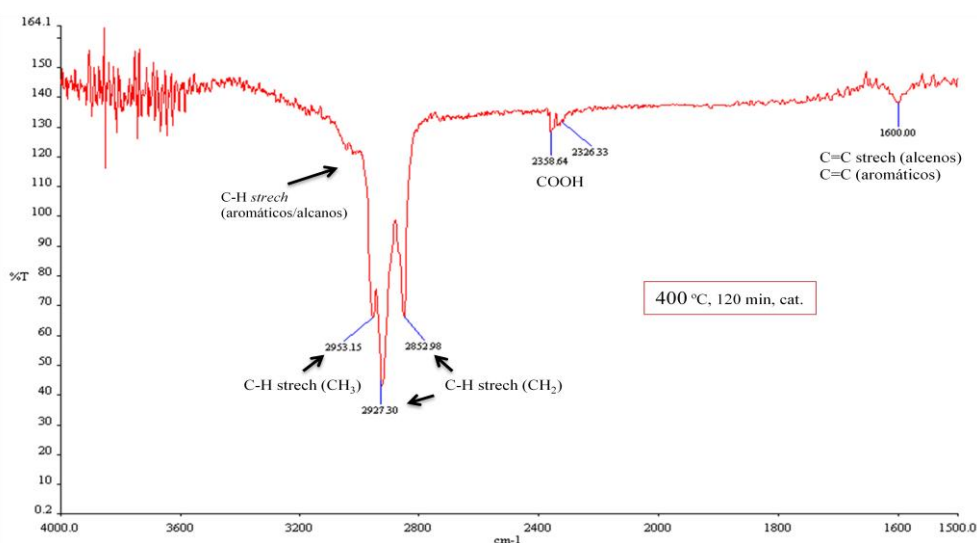


Figura 5.18 - Espectro de FT-IR da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador, a 400 °C com tempo de reacção de 120 minutos.

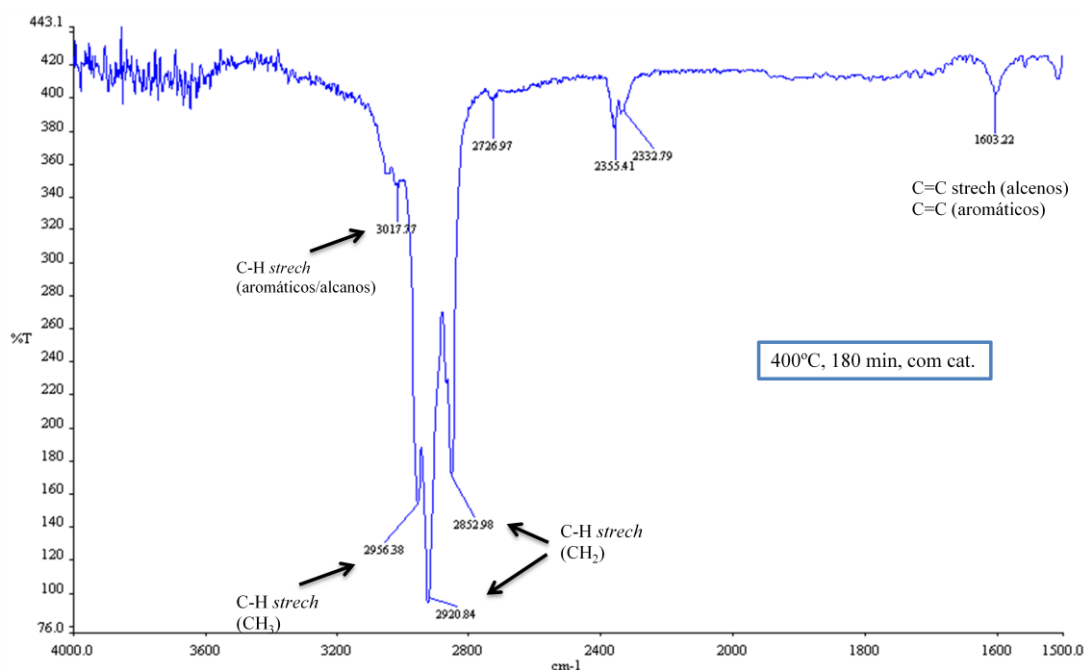


Figura 5.19 - Espectro de FT-IR da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador, a 400 °C com tempo de reação de 180 minutos.

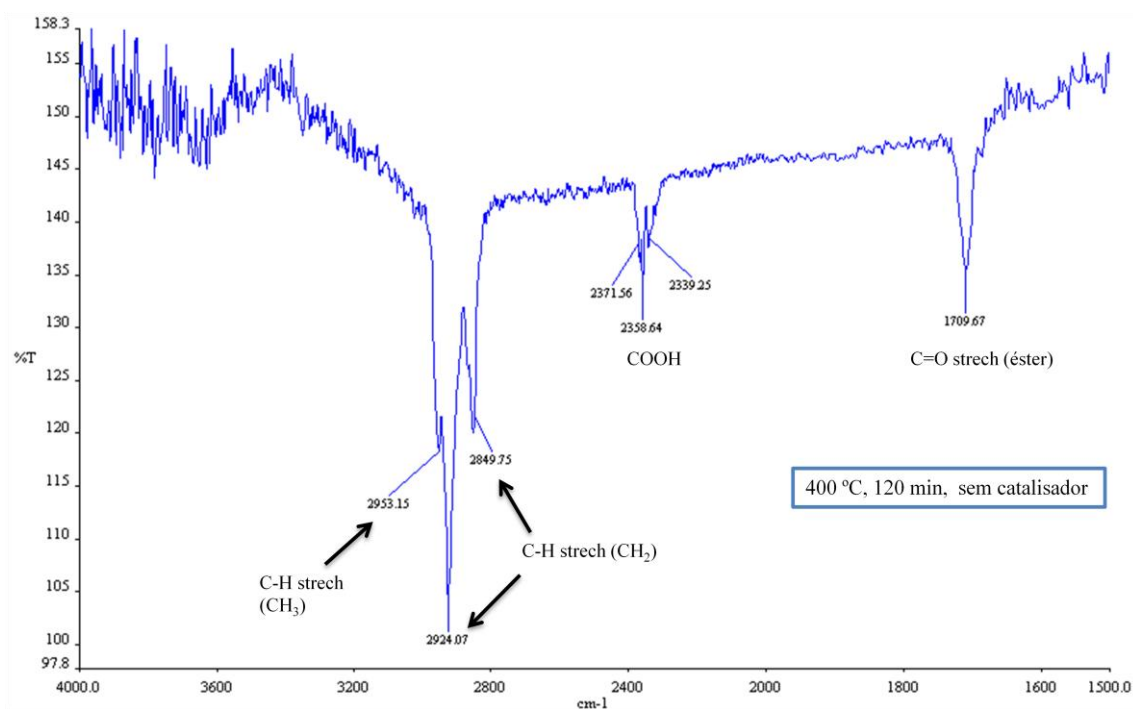


Figura 5.20 - Espectro de FT-IR da fase líquida resultante do ensaio realizado na ausência de catalisador, a 400 °C com tempo de reação de 120 minutos.

As três figuras demonstram que o perfil das três fases líquidas é bastante idêntico, sendo as três amostras constituídas maioritariamente por ligações C-H, referentes aos grupos -CH₂- e -CH₃, e por ligações duplas C=C. Dado que não se observaram picos referentes à ligação O-H, poder-

se-á concluir que as ligações C-H e C=C observadas são devido à presença de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

Observam-se também picos que representam o grupo COOH, o que revelou a existência de uma pequena quantidade de ácidos carboxílicos. Este facto era de esperar, dado que, pela análise efectuada às mesmas fases líquidas em GC-FID, se observou que ainda existia uma pequena quantidade de ácidos gordos que variava entre 2 e 12%. No entanto, a análise realizada à fase líquida resultante do ensaio sem catalisador revelou a presença de uma pequena quantidade de ésteres que não é visível nas restantes amostras, o que não parece ser concordante com a análise efectuada em CG-FID.

5.2.2. Composição qualitativa das fases líquidas com maior teor em hidrocarbonetos

Com o objectivo de conhecer mais detalhadamente as fases líquidas resultantes dos ensaios que, pela análise em GC-FID, apresentaram maior percentagem de hidrocarbonetos e menor percentagem de glicéridos, optou-se por realizar a sua análise em GC-MS.

As fases líquidas seleccionadas foram as resultantes de todos os ensaios realizados a 400 °C, na presença de catalisador e a resultante do ensaio realizado a 400°C, com tempo de reacção de 120 minutos e na ausência de catalisador. Optou-se por esta última, dado que, dos ensaios realizados sem catalisador, foi esta a fase líquida que apresentou maior percentagem de hidrocarbonetos.

Devido à complexidade dos espectros, nesta análise fez-se uma identificação por tentativa apenas dos picos comuns, com maior destaque, em todos os cromatogramas (Anexo III). No entanto, devido ao sangramento da coluna do aparelho, que mascarava alguns dos iões moleculares necessários à identificação dos maiores picos, tornando difícil a sua identificação, optou-se por, através da observação dos iões moleculares de cada pico cromatográfico dividir os picos observados em quatro grupos: *Alifáticos*, *Aromáticos*, *Ésteres* e *Álcoois*. O grupo *Alifáticos* incluiu hidrocarbonetos saturados e insaturados.

A Figura 5.21 apresenta a variação da percentagem relativa de cada grupo, dentro do total de picos identificados, com o aumento do tempo de reacção, nos ensaios realizados a 400 °C na presença de catalisador.

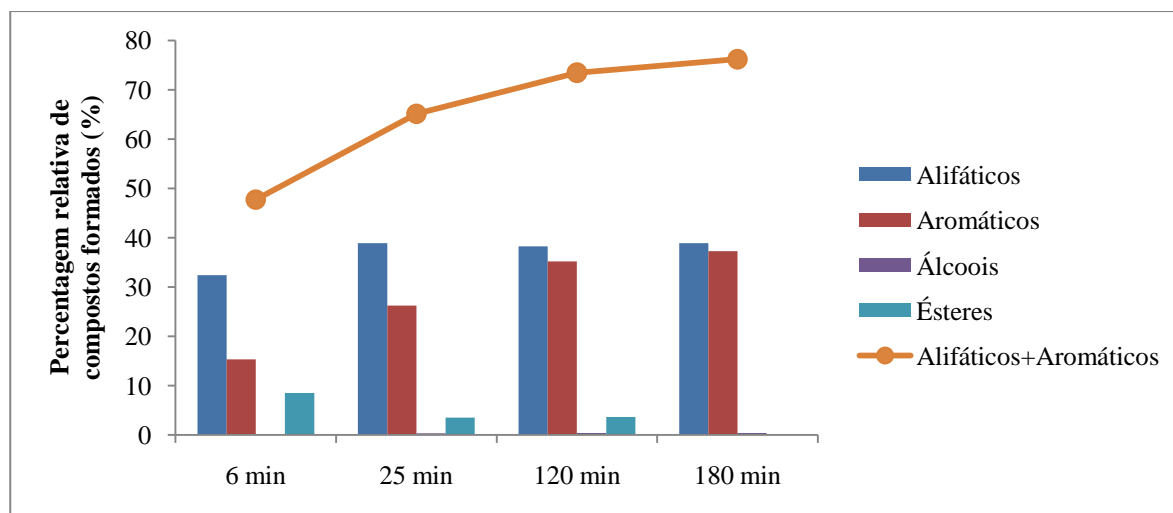


Figura 5.21 – Variação da percentagem relativa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, álcoois e ésteres obtida nos ensaios realizados a 400°C, na presença de catalisador.

Observou-se que a percentagem da soma de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos aumenta cerca de 60% como o aumento do tempo de reacção, o que é concordante com a análise em GC-FID, na qual se observou o aumento da formação de hidrocarbonetos com o aumento do tempo de reacção.

A percentagem relativa de hidrocarbonetos alifáticos aumentou cerca de 20% quando o tempo de reacção aumentou de 6 para 25 minutos, no entanto, para tempos de reacção superiores, a sua percentagem relativa manteve-se aproximadamente constante.

A percentagem relativa de hidrocarbonetos aromáticos aumentou com o aumento do tempo de reacção, tendo um valor máximo (37,3 %) no ensaio realizado com um tempo de reacção de 180 minutos. Comparativamente ao ensaio realizado com um tempo de reacção de 6 minutos, o aumento da percentagem relativa de aromáticos foi de cerca de 140 %. Estes resultados poderão indicar que o aumento do tempo de reacção, conjuntamente com a temperatura elevada poderá favorecer por um lado, a quebra das cadeias de hidrocarbonetos e, por outro, as reacções de desidrogenação das quais resulta a formação de estruturas cíclicas. Além disso, o tipo de reactor utilizado também traz algumas limitações, como o facto de as turbinas existentes no seu interior não entrarem em profundidade no líquido, dificultando a difusão do hidrogénio no óleo.

De acordo com os estudos realizados por da Rocha, 1993 e por Mikulec, J. *et al.*, 2010, outro aspecto que pode ter influenciado a composição da fase líquida foi a baixa pressão de hidrogénio utilizada, cerca de 1,1 MPa, que poderá ter favorecido a formação de compostos aromáticos. Ao longo do tempo, em que a conversão dos mono- di- e triglicéridos em ácidos gordos e hidrocarbonetos aumentou, a pressão dos gases formados nas reacções existentes reduziu a pressão parcial do hidrogénio, limitando deste modo o processo de formação de compostos alifáticos.

Detectou-se a existência de ésteres nas fases líquidas resultantes dos ensaios com tempos de reacção até 120 minutos, que diminuíram cerca de 57% na sua percentagem relativa quando o tempo de reacção aumentou de 6 para 120 minutos. Não foi observado este tipo de compostos na fase líquida do ensaio realizado com um tempo de reacção de 180 minutos.

Nos ensaios realizados com um tempo de reacção de 25 e 120 minutos observou-se a presença de álcoois que não foram detectados na fase líquida resultante dos outros ensaios.

Segundo da Rocha, 1993, condições de pressão mais baixas podem ser propícias à formação de ésteres ou álcoois. Pode-se presumir que o aparecimento de ésteres pode ser o resultado da reacção de um ácido gordo e de um álcool entretanto formado.

O estudo do efeito de catalisador pode ser observado na Figura 5.22, na qual é apresentada a percentagem relativa dos quatro grupos referidos, na fase líquida dos ensaios efectuados a 400°C, com tempo de reacção de 120 minutos, na presença e ausência de catalisador.

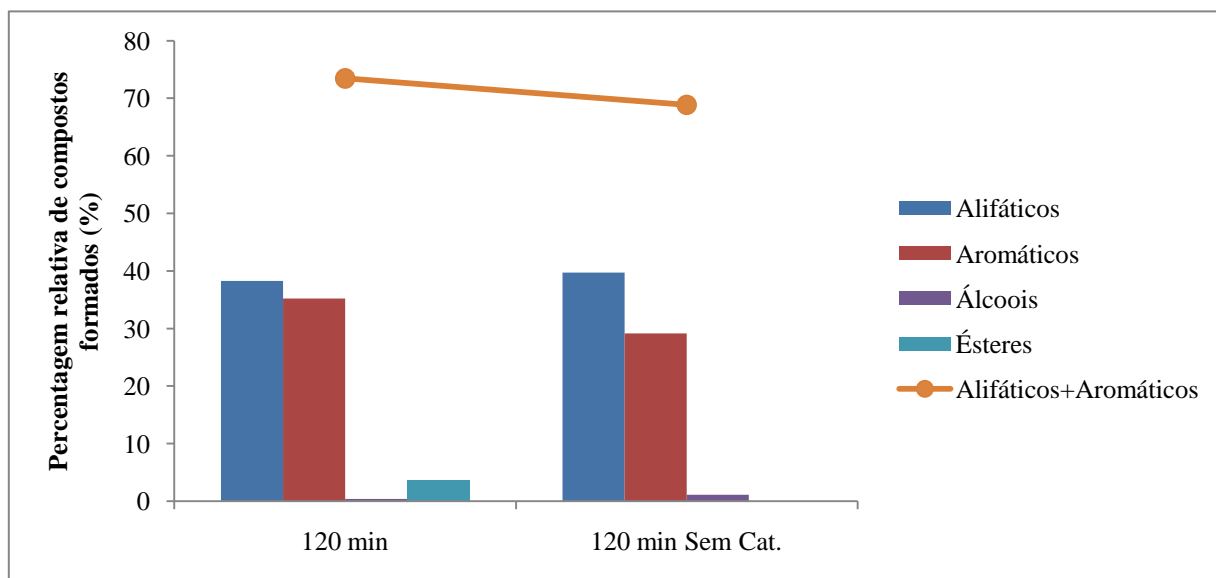


Figura 5.22 - Variação da percentagem relativa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, álcoois e ésteres obtida nos ensaios realizados a 400°C, com tempo de reacção de 120 minutos na presença e ausência de catalisador.

Confirmando a análise realizada em GC-FID, observou-se que o óleo tratado com hidrogénio, na presença de catalisador, era constituído por uma maior percentagem relativa de hidrocarbonetos. As análises em GC-MS revelaram que tal se devia apenas à existência de uma maior percentagem relativa de compostos aromáticos. Os compostos alifáticos mantêm a mesma percentagem relativa, cerca de 39%, mas os compostos aromáticos apresentaram um aumento de cerca de 20% em relação aos obtidos no ensaio sem catalisador. A utilização de catalisador poderá ter favorecido a formação de alguns ésteres, cerca de 3,7%, que não foram observados no óleo tratado com hidrogénio, na ausência de catalisador. Este resultado não está

concordante com o obtido na análise em FT-IR, na qual, se observa que a fase líquida resultante do ensaio sem catalisador contém uma pequena quantidade de ésteres.

Em ambos os ensaios também se detectou uma pequena percentagem de álcoois, sendo esta mais elevada no ensaio realizado sem catalisador.

5.2.2.1. Composição qualitativa em compostos aromáticos

Com o objectivo de analisar a composição de cada fase líquida em compostos aromáticos e a sua evolução com o aumento do tempo de reacção, fez-se o agrupamento deste tipo de compostos por isómeros.

O efeito do tempo de reacção na composição em compostos aromáticos de cada fase líquida analisada está apresentada na Figura 5.23, na qual se observa que o óleo tratado com hidrogénio, na presença de catalisador, a 400°C, é constituído maioritariamente por benzenos e naftalenos, ambos alquilados.

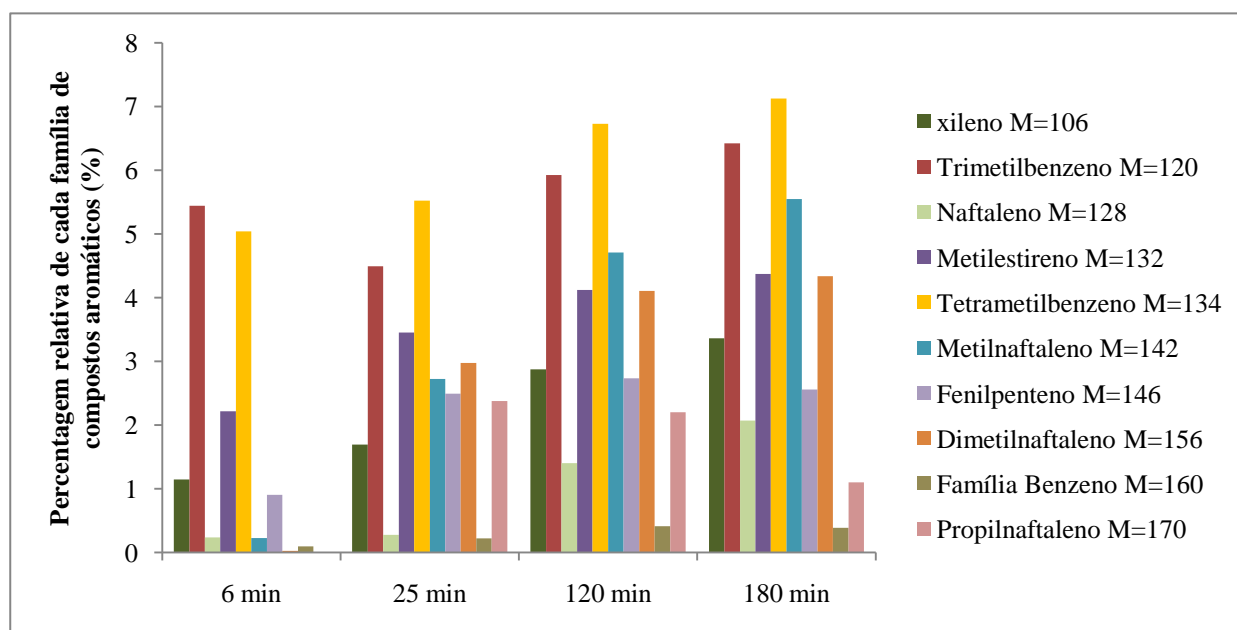


Figura 5.23- Evolução dos grupos de isómeros de aromáticos com o aumento do tempo de reacção nos ensaios realizados com catalisador, a 400°C (M – Massa Molecular).

Pela análise da Figura 5.23 observou-se que, no ensaio efectuado com um tempo de reacção de 6 minutos, os compostos aromáticos formados foram predominantemente os isómeros nono- di e tri-ramificados de trimetilbenzeno e os isómeros mono- e di-ramificados do tetrametilbenzeno. Com o aumento do tempo de reacção surgiram o naftaleno e os isómeros dos alquilnaftalenos, que aumentaram a sua percentagem nos ensaios realizados a 120 e a 180 minutos. No entanto, os isómeros do propilnaftaleno, diminuíram cerca de 53% quando o tempo de reacção aumentou de 25 para 180 minutos. Estes resultados poderão indicar que a

diminuição da pressão de hidrogénio com o aumento do tempo de reacção obriga à ciclização dos hidrocarbonetos entretanto formados. A diminuição dos isómeros do propilnaftaleno poderá ocorrer devido à quebra térmica do grupo propilo, sendo este tipo de compostos convertido noutro tipo de composto aromático.

A Figura 5.24 apresenta a composição qualitativa e respectiva percentagem relativa da fase líquida resultante dos ensaios a 400 °C realizados na presença e na ausência de catalisador.

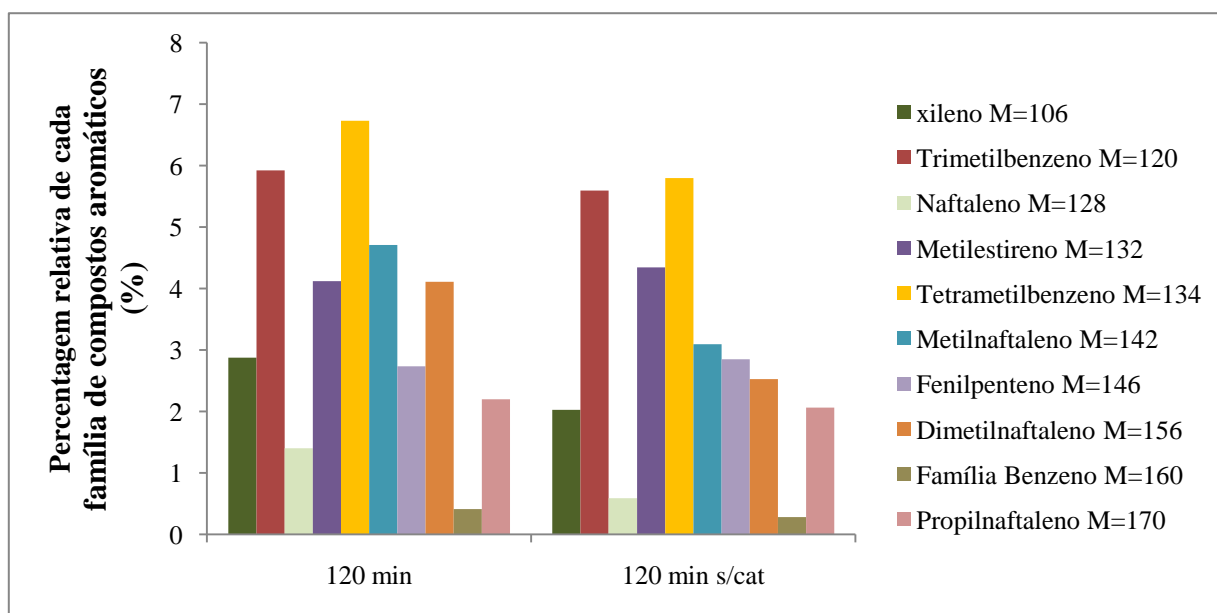


Figura 5.24 – Composição qualitativa das fases líquidas resultantes dos ensaios realizados a 400 °C, com um tempo de reacção de 120 minutos, na presença e ausência de catalisador.

A composição em compostos das fases líquidas resultantes dos ensaios efectuados na presença e ausência de catalisador apresenta um perfil bastante idêntico, no entanto observou-se uma ligeira diminuição na formação de alguns grupos de alquilnaftalenos no ensaio realizado na ausência de catalisador.

Tendo em conta o estudo efectuado por da Rocha, 1993, e as reacções apresentadas na Figura 3.2 e descritas no ponto 3.2, pode sugerir-se que nos ensaios realizados a 400 °C, poderá ter ocorrido inicialmente a formação de alcanos e que posteriormente ocorreu a quebra das ligações entre os seus átomos de carbono e/ou a desidrogenação o que poderá ter promovido a ciclização destes. A relativa baixa pressão utilizada, associada à deficiente difusão do hidrogénio no óleo, também poderá ser um factor bastante limitativo para a formação de cadeias lineares de hidrocarbonetos.

5.2.2.2. Composição qualitativa em hidrocarbonetos

Com o objectivo de identificar a composição qualitativa dos hidrocarbonetos existentes no óleo tratado com hidrogénio, a 400°C, na ausência e na presença de catalisador, procedeu-se à injeção de padrões de hidrocarbonetos saturados de cadeia linear (C_7H_{16} até $C_{18}H_{38}$)

A Figura 5.25 apresenta a composição qualitativa em hidrocarbonetos em todas as fases líquidas obtidas nos ensaios efectuados a 400°C na presença de catalisador.

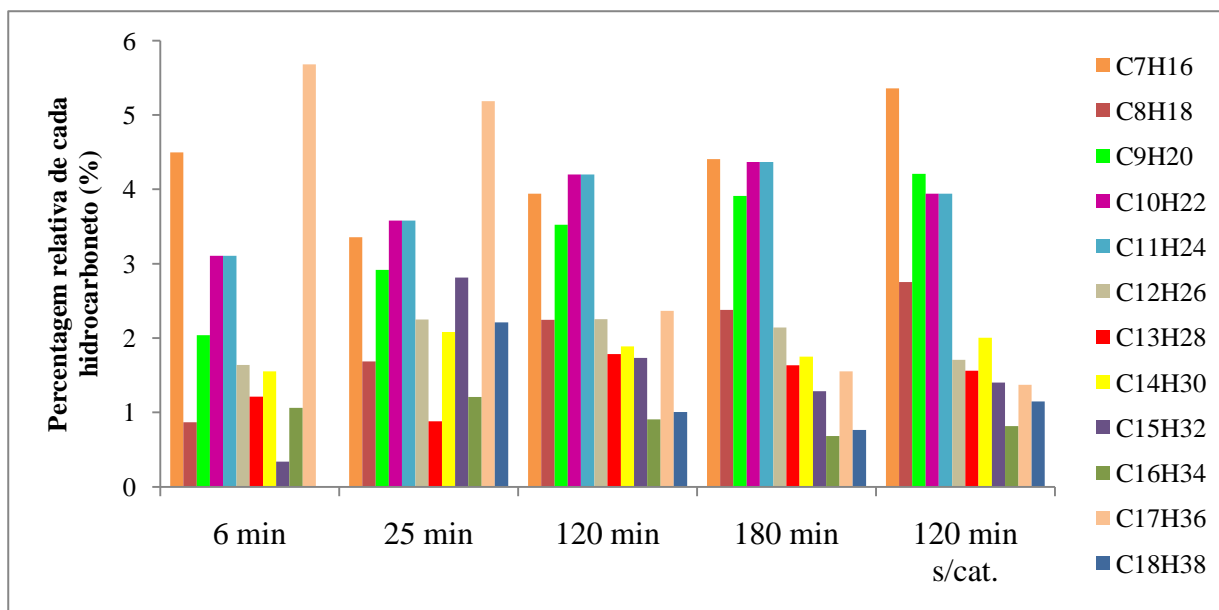


Figura 5.25 - Percentagem relativa dos hidrocarbonetos identificados nas fases líquidas resultantes dos ensaios realizados a 400°C, com tempos de reacção de 6, 25, 120, e 180 minutos na presença de catalisador e com o tempo de reacção de 180 minutos na ausência de catalisador.

Com o aumento do tempo de reacção, a percentagem relativa dos compostos com menor número de carbonos (C_7H_{16} a $C_{11}H_{24}$) aumentou, o que poderá estar relacionado com a quebra das ligações entre os átomos de carbono dos hidrocarbonetos de maior massa molecular. Como já foi referido, uma razão H_2 /óleo baixa, conjuntamente com temperaturas elevadas, favorece geralmente a isomerização e a quebra dos hidrocarbonetos (Smejkal *et al.* 2009).

Um dos compostos de maior interesse no óleo vegetal tratado com hidrogénio, o $C_{17}H_{34}$ diminui a sua percentagem relativa com o aumento do tempo de reacção, tendo diminuído cerca de 72% quando o tempo de reacção aumentou de 6 para 180 minutos. O mesmo ocorreu com o $C_{18}H_{36}$ que também diminuiu cerca de 63%, quando o tempo de reacção aumentou de 25 para 180 minutos.

No ensaio realizado com um tempo de reacção de 6 minutos, observou-se que o hidrocarboneto detectado com maior número de átomos de carbono era o heptadecano. Nos ensaios realizados com tempo de reacção igual ou superior a 25 minutos foi também detectada a presença de octadecano. Nos ensaios realizados com tempos de reacção de 6 minutos, a pressão no reactor

foi mais baixa (3,76 MPa) do que a pressão atingida quando tempos de reacção mais elevados foram utilizados. A pressão média de ensaio atingida para o tempo de reacção de 180 minutos foi cerca de 58% superior à pressão média obtida para o ensaio realizado durante apenas 6 minutos. O facto de, nas reacções de descarboxilação e descarbonilação, nas quais se forma o heptano, a quantidade química (mole) dos reagentes, ser inferior à quantidade química dos produtos formados, permite que o sentido directo destas reacções seja favorecido em condições onde a pressão é baixa (Quadro 3.1). Para tempos de reacção maiores, a pressão aumentou, favorecendo também a reacção de desoxigenação, na qual se forma o octadecano, em que a quantidade química de produtos formados é inferior à quantidade química dos reagentes (Quadro 3.1).

No entanto, comparativamente à percentagem relativa de octadecano para tempos de reacção iguais ou superiores a 25 minutos, continua a existir preferência pela formação de heptadecano, sendo a percentagem relativa deste alceno, em todas as fases líquidas analisadas superior. Apesar do aumento da pressão, ao longo do tempo de reacção, a preferência pela formação de heptadecano, também pode estar relacionada com a falta de hidrogénio (Smejkal *et al.* 2009). A utilização de condições de relativa baixa pressão de hidrogénio num reactor descontínuo é um factor limitativo para reacções que necessitem de maior quantidade de hidrogénio, como é o caso da desoxigenação, porque apesar de a pressão total aumentar ao longo do tempo, a pressão parcial de hidrogénio vai diminuindo devido à formação dos gases resultantes do processo: água, dióxido de carbono, monóxido de carbono e propano. Para além dos factores limitativos de produção deste tipo de compostos já referidos, a quebra das ligações entre os átomos de carbono, potenciada pela temperatura elevada, também contribui para a sua diminuição ao longo do tempo.

5.2.3. Percentagem de desoxigenação do óleo vegetal (O/C, H/C) e determinação do PCS e do PCI

Com o objectivo de confirmar a percentagem de desoxigenação do óleo vegetal, procedeu-se à análise elementar, conforme descrito em 4.4.2.6, das fases líquidas que, pela análise em GC-FID, revelaram um maior rendimento em hidrocarbonetos. Para além do óleo de colza, as fases líquidas analisadas foram as resultantes dos ensaios realizados a 400 °C, com tempo de reacção de 120 min, com e sem catalisador, e com tempo de reacção de 180 min, na presença de catalisador.

Com o objectivo de extrair a água formada durante a hidrogenação e que pudesse estar incorporada nos líquidos de forma não visível, isto é sem separação de fases, as amostras analisadas foram previamente secas em sulfato de sódio.

Os teores em carbono, hidrogénio e azoto observados na análise elementar são apresentados no Quadro 5.5. O teor de oxigénio foi calculado por diferença, e como tal, inclui o erro de não ter sido contabilizado o azoto no seu cálculo, por este ser inferior ao limite de detecção do método usado e sobretudo por incluir alguns erros experimentais possivelmente cometidos durante a análise dos outros elementos. Todas as amostras foram analisadas em duplicado e nos casos em que os valores iniciais não foram concordantes foram realizadas mais determinações para garantir os valores apresentados no Quadro 5.5.

Quadro 5.5 – Teor em carbono, hidrogénio, azoto e oxigénio obtidos pela análise elementar. O teor em oxigénio foi determinado por diferença

Análise elementar	Óleo	Sem catalisador	Com catalisador	
		120 minutos	120 minutos	180 minutos
C	78,2	79,8	84,7	86,3
H	11,6	11,7	12,7	12,8
N	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
O	10,2	8,5	2,7	0,9
H/C razão molar	1,8	1,7	1,8	1,8
O/C razão molar	0,10	0,08	0,02	0,01

Tal como seria de esperar, observou-se que todas as fases líquidas analisadas obtiveram uma razão molar O/C inferior à mesma razão observada no óleo de colza utilizado. Estes resultados foram concordantes com os resultados obtidos na análise em GC-FID, na medida em que a razão molar O/C vai diminuindo com o tempo de reacção e é menor para o líquido obtido em presença de catalisador. Em relação à razão molar do óleo, as razões molares O/C destes dois ensaios diminuíram cerca de 80 e 90% respectivamente. No que concerne à amostra resultante do ensaio realizado sem catalisador, observou-se que a diminuição da mesma razão molar foi apenas de 20%.

Estes resultados não podem ser comparados com estudos efectuados por outros autores, uma vez que não foi encontrado um estudo comparativo do efeito do tempo de reacção na diminuição do oxigénio da fase líquida, com recurso à análise elementar. No entanto, Bezergianni, 2009, na hidrogenação efectuada a óleo usado, num reactor de leito fixo, com pressão de 13,7 MPa e temperatura de 390 °C obteve 0,47 % em oxigénio, valor ligeiramente inferior ao obtido no ensaio realizado a 400°C com tempo de reacção de 180 minutos (0,9 %).

O oxigénio existente na fase líquida poderá estar associado não só aos glicerídeos, ésteres e ácidos que não foram convertidos em hidrocarbonetos, como também ser proveniente da água formada durante as reacções de descarbonilação ou de desoxigenação. Apesar de as amostras terem sido previamente secas em sulfato de sódio, estas poderão ainda conter alguma água formada durante a hidrogenação, se o processo secagem não tiver sido completamente eficaz.

Não se observaram variações apreciáveis na razão molar H/C, a qual se manteve próxima de 1,8. Observou-se que não existia grande diferença em relação à razão molar H/C obtida nas fases líquidas nos ensaios realizados com catalisador, quando comparada com o óleo, o que pode indicar que o aumento do tempo de reacção, a 400°C, não interferiu na saturação das ligações duplas. Por outro lado, observou-se que na presença de catalisador a razão molar H/C é ligeiramente mais elevada do que a obtida sem catalisador o que poderia indicar que a presença de catalisador favorece a saturação das ligações duplas existentes entre carbonos. No entanto pela análise de GC-MS verificou-se que a percentagem relativa de aromáticos é superior quando é utilizado catalisador. Esta pequena discrepância dos resultados pode dever-se ao erro associado ao aparelho de medida. Comparando com as razões molar dos hidrocarbonetos, observa-se que os valores são ligeiramente mais baixo, o que mostra claramente a existência de compostos insaturados.

A partir da análise elementar foi determinado o PCS pela equação (4.7) descrita no ponto 4.5.3. O PCI foi calculado pela equação (4.8) descrita no mesmo ponto. Na determinação do PCI, considerou-se que todo o oxigénio existente na amostra existia na forma de água, o que poderá não ser correcto dado que, pelo observado na análise em GC – FID, ainda existia alguma quantidade de ácidos gordos nas amostras analisadas.

Quadro 5.6 – Poder Calorífico Superior (MJ/kg) determinado pela equação de Dulong.

	Óleo	Sem catalisador 120 minutos	Com catalisador 120 minutos	Com catalisador 180 minutos
PCS (MJ/kg)	41,1	42,1	46,2	47,3
PCI (MJ/kg)	38,4	39,4	43,4	44,6

O Quadro 5.6 revela que o PCI do óleo está de acordo com o valor apresentado na bibliografia (Quadro 2.2) e que o PCS e o PCI das fases líquidas analisadas foram superiores aos do óleo. Comparando os valores obtidos, nos ensaios realizados com catalisador, observou-se que os poderes caloríficos aumentaram com o aumento do tempo de reacção, o que é concordante com

os maiores teores de carbono e de hidrogénio apresentados no Quadro 5.5. Tal seria de esperar devido à existência de uma maior percentagem de hidrocarbonetos com menor número de átomos de carbono. A acção do catalisador foi favorável, dado que os valores obtidos para a fase líquida obtida no ensaio realizado na sua presença, foi superior ao valor obtido no ensaio realizado na sua ausência.

No Quadro 5.7 são apresentados o PCI do óleo vegetal tratado com hidrogénio, no geral e produzido por duas empresas, do biodiesel e do gasóleo.

Quadro 5.7 – Poder Calorífico Inferior de óleo vegetal tratado com hidrogénio (Comissão, 2010), NExBTL (Hodge, 2006), Green Diesel (Klanes T., 2008), Biodiesel (Klanes T, 2008) e do Gasóleo segundo a norma EN 590.

Combustível	OHV	NExBTL	Green diesel (UOP)	Biodiesel	Gasóleo EN 590
PCI (kJ/kg)	44	44	44	38	43

Os valores obtidos para os ensaios realizados com catalisador com tempos de reacção de 120 e 180 minutos são muitos semelhantes aos valores obtidos para os outros óleos vegetais tratados com hidrogénio.

5.2.4. Propriedades físicas: massa volúmica e viscosidade

A massa volúmica e a viscosidade são duas propriedades dos combustíveis que, pelas razões já apresentadas, no ponto 2.2. têm de estar dentro dos intervalos estabelecidos pela norma europeia. Estas propriedades foram medidas nas amostras que apresentaram maior teor em hidrocarbonetos, pela análise realizada em GC-FID. Os métodos foram os descritos nos pontos 4.5.1 e 4.5.2, respectivamente, e os resultados estão apresentados no Quadro 5.9. Há que salientar que, a massa volúmica, bem como a viscosidade foram medidas nas fases líquidas, tal como saíram do reactor, isto é, podendo conter alguma água formada durante o processo de hidrogenação, a qual contudo não conduzia à observação de duas fases.

Quadro 5.8 – Massa volúmica e viscosidade das fases líquidas dos ensaios realizados a 400 °C com e sem catalisador.

	400 °C, com catalisador	400°C, sem catalisador

Propriedade	25 min	120 min	180 min	120 min
Massa volúmica (kg/dm ³)	819	790	783	829
Viscosidade (mm ² /s)	NA	0,935	0,818	NA

Não foi medida a viscosidade da fase líquida obtida no ensaio realizado sem catalisador, devido à quantidade de água imiscível existente na amostra que dificultava o processo de escoamento do líquido no viscosímetro. De qualquer modo, o objectivo deste trabalho foi a medição das propriedades das fases líquidas das amostras que continham menor quantidade de compostos com oxigénio, tendo-se optado por medir a viscosidade apenas das fases líquidas que apresentavam um teor superior a 90 % em hidrocarbonetos.

A massa volúmica da fase líquida resultante dos ensaios realizados com catalisador diminuiu com o aumento do tempo de reacção. Este resultado era espectável, dado que para um tempo de reacção superior, formaram-se compostos menos densos, nomeadamente compostos aromáticos e cadeias de alcanos com menor número de átomos de carbonos.

No que respeita à viscosidade, observou-se que esta diminuiu com o tempo de reacção. Este resultado também era espectável, dado que, durante os 180 minutos formou-se maior quantidade de compostos aromáticos que têm a viscosidade mais baixa e diminuiu a quantidade de compostos com grandes cadeias de carbonos que apresentam viscosidades mais elevadas.

Segundo Knothe, 2010, nos hidrocarbonetos, a viscosidade aumenta como aumento do número átomos de carbono e diminui com o aumento da quantidade de compostos aromáticos, dado que estes são menos viscosos.

No Quadro 5.9 são apresentados os valores da massa volúmica e de viscosidade tabelados para o gasóleo, biodiesel e óleo vegetal tratado com hidrogénio.

Quadro 5.9 – Comparação da massa volúmica e da viscosidade das fases líquidas resultantes dos ensaios realizados a 400 °C, na presença de catalisador com tempos de reacção de 120 e 180 minutos com os valores do gasóleo, biodiesel e óleo vegetal tratado com hidrogénio.

Propriedade	Valores tabelados			Valores medidos	
	OVH	Biodiesel	Gasóleo	120 min	180 min
Massa volúmica (kg/dm ³)	775-785	860-900	820-845	790	783
Viscosidade (mm ² /s)	2.5-3.5	3,5-5	2-4,5	0,935	0,818

Comparando os valores tabelados com os valores medidos nas fases líquidas resultantes dos ensaios realizados com catalisador e com tempos de reacção de 120 e 180 minutos, observou-

se que a massa volúmica se encontrava dentro dos valores obtidos para óleos tratados com hidrogénio já produzidos e apresentou valores um pouco abaixo comparativamente ao gasóleo. A viscosidade apresentou valores inferiores aos obtidos para outros óleos tratados com hidrogénio e aos admitidos para o gasóleo pela norma EN 590. Este resultado, como já foi referido poderá ser devido à existência de compostos aromáticos.

6. CONCLUSÕES PRINCIPAIS

O estudo da hidrogenação de óleo vegetal foi iniciado com a análise de dois dos principais parâmetros experimentais: temperatura e tempo de reacção, com o objectivo de seleccionar os valores mais favoráveis a fim de otimizar os rendimentos e a qualidade dos produtos obtidos.

Os rendimentos dos produtos líquidos foram sempre os mais elevados e sempre superiores a 68% (m/m). Os rendimentos dos produtos gasosos foram sempre inferiores a 24% (m/m) e a existência de produtos sólidos foi detectada apenas nos ensaios realizados a 400 °C, na ausência de catalisador, quando o tempo de reacção ultrapassou os 25 minutos.

O rendimento dos produtos de reacção foi afectado pela temperatura e pelo tempo de reacção utilizados. O aumento do tempo de reacção favoreceu o rendimento da fase gasosa. A mesma influência teve o aumento da temperatura que a partir de 400°C também potenciou o aumento da formação de produtos gasosos.

O aumento da formação de produtos gasosos está associado ao aumento do volume de gás produzido e ao aumento da massa volúmica da fase gasosa observado principalmente a temperaturas mais elevadas, devido à formação de compostos com maior massa molecular, nomeadamente o propano e outros alcanos com baixo número de átomos de carbonos.

Nos ensaios realizados na presença de catalisador a massa volúmica foi ligeiramente superior à da fase gasosa obtida nos ensaios realizados na ausência de catalisador, no entanto esta diferença não é conclusiva devido ao erro experimental que poderá estar associado à medida desta grandeza.

Sendo o objectivo deste trabalho determinar as melhores condições para a produção de um biocombustível líquido, apenas se procedeu á análise da fase líquida resultante de cada ensaio.

A técnica de TLC foi aplicada às fases líquidas resultantes dos ensaios realizados na presença de catalisador, a 300 e 350 °C, e observou-se o desaparecimento quase total, da mancha de triglicéridos existente aquando da migração do óleo vegetal na placa de sílica, o que revelou que esta técnica simples poderá ser utilizada para confirmar o desaparecimento de triglicéridos sem o recurso a técnicas mais caras.

Pela análise de GC-FID poder-se-á concluir que, no que respeita aos ensaios realizados com catalisador, a conversão de triglicéridos em outros grupos funcionais é mais eficiente a temperaturas iguais ou superiores a 300 °C e a tempos de retenção superiores a 6 minutos. No entanto, a 300°C, a fase líquida é maioritariamente constituída por ácidos gordos que iniciam a sua formação a temperaturas mais baixas. A 200 °C, parte dos triglicéridos já foram convertidos em ácidos gordos.

O aumento da temperatura potencia a formação de hidrocarbonetos, provavelmente devido à conversão dos ácidos gordos neste tipo de compostos. O processo de hidrogenação, na ausência de catalisador, é mais incompleto, existindo ainda uma taxa elevada de diglicéridos e monoglicéridos nas fases líquidas

Os teores de hidrocarbonetos obtidos nos ensaios realizados a 400 °C foram mais elevados do que os valores obtidos para as restantes temperaturas. Face a esta situação, esta temperatura foi a seleccionada para estudar o efeito do tempo de reacção na ausência e na presença de catalisador. Contudo, o mesmo estudo foi também realizado para as temperaturas de 200 °C e 300 °C, na presença de catalisador, no entanto observou-se que a quantidade de hidrocarbonetos formada era muito inferior à que se pretendia para produzir um combustível de qualidade, isto é, com uma quantidade mínima de produtos oxigenados.

O processo de hidrogenação a 400 °C tornou-se mais eficiente quando a mistura reaccional permaneceu mais tempo no reactor. Na presença e na ausência de catalisador, a percentagem de formação de hidrocarbonetos aumentou quando foram utilizados tempos de reacção mais longos, sendo a percentagem de produtos oxigenados bastante baixa. No entanto, na ausência de catalisador, para além de ter aparecido um sólido para tempos de reacção mais elevados, o teor em hidrocarbonetos foi mais baixo comparativamente com o teor obtido nos ensaios realizados na presença de catalisador.

A hidrogenação realizada a 400 °C, durante 180 minutos, com catalisador foi a mais eficiente sendo a percentagem de hidrocarbonetos obtida na fase líquida de 96,3 %.

A análise em GC-MS das fases líquidas que apresentavam maior conversão em hidrocarbonetos, mostrou que a percentagem da soma de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos aumentava com o aumento do tempo de reacção. Confirmou-se também que o óleo tratado com hidrogénio, na presença de catalisador, era constituído por uma maior percentagem relativa de hidrocarbonetos. As análises em GC-MS revelaram que o aumento da quantidade de hidrocarbonetos no óleo tratado com hidrogénio se devia ao aumento da formação de compostos aromáticos. Este aumento poderá dever-se ao aumento da pressão dos gases formados nas reacções existentes, o que reduziu a pressão parcial do hidrogénio, limitando deste modo o processo de formação de compostos alifáticos e potenciando a formação em

compostos aromáticos. Outra possível razão foi a utilização de um reactor descontínuo, que embora possuísse um sistema de agitação não garantia uma difusão eficiente do hidrogénio no seio do óleo.

Com o objectivo de analisar a composição de cada fase líquida em compostos aromáticos e a sua evolução com o aumento do tempo de reacção, fez-se o agrupamento deste tipo de compostos por isómeros. Na presença e ausência de catalisador, a 400°C, o óleo tratado com hidrogénio era constituído maioritariamente por benzenos e naftalenos, ambos alquilados, no entanto observou-se uma ligeira diminuição na formação de alguns grupos de alquilnaftalenos no ensaio realizado na ausência de catalisador.

Com o aumento do tempo de reacção, a percentagem relativa dos compostos com menor número de carbonos, nomeadamente heptano e nonano, aumentou. Este facto poderá estar relacionado com a quebra das ligações entre os átomos de carbono dos hidrocarbonetos de maior massa molecular.

Comparativamente à percentagem relativa de octadecano, obtida para tempos de reacção iguais ou superiores a 25 minutos, existiu preferência pela formação de heptadecano, sendo a percentagem relativa deste alcano, em todas as fases líquidas analisadas superior. Esta situação pode ser devida à relativa baixa pressão utilizada na realização dos ensaios, o que favorece as reacções de descarboxilação e descabonilação, menos exigentes em hidrogénio.

Todas as fases líquidas sujeitas a análise elementar apresentaram uma razão molar O/C inferior à mesma razão observada no óleo de colza utilizado. Estes resultados foram concordantes com os resultados obtidos na análise em GC-FID, na medida em que a razão molar O/C vai diminuindo com o aumento do tempo de reacção e é menor para o líquido obtido em presença de catalisador. Este resultando revela mais uma vez que o aumento do tempo de reacção potencia a desoxigenação do óleo.

Observou-se que não existia grande diferença em relação à razão molar H/C obtida nas fases líquidas dos ensaios realizados com catalisador, quando comparada com o óleo, o que pode indicar que o aumento do tempo de reacção, a 400°C, não interferiu na saturação das ligações duplas. Comparando com as razões molar dos hidrocarbonetos, observa-se que os valores são ligeiramente mais baixo, o que mostra claramente a existência de compostos insaturados.

O PCS e o PCI das fases líquidas analisadas foram superiores aos do óleo. Comparando os valores obtidos, nos ensaios realizados com catalisador, observou-se que os poderes caloríficos aumentaram com o aumento do tempo de reacção, o que é concordante com os maiores teores de carbono e de hidrogénio. A acção do catalisador foi favorável, dado que os valores obtidos para o rendimento em hidrocarbonetos da fase líquida obtida no ensaio realizado na sua presença, foi superior ao valor obtido no ensaio realizado na sua ausência. A comparação dos

resultados obtidos com os existentes na literatura revelou que os valores obtidos para os ensaios realizados com catalisador com tempos de reacção de 120 e 180 minutos são muitos semelhantes aos valores obtidos para os outros óleos vegetais tratados com hidrogénio.

A massa volúmica da fase líquida resultante dos ensaios realizados com catalisador diminuiu com o aumento do tempo de reacção. Para um tempo de reacção superior, formaram-se compostos menos densos, nomeadamente compostos aromáticos e cadeias de alcanos com menor número de átomos de carbono.

No que respeita à viscosidade, observou-se que esta diminuiu com o tempo de reacção. Durante o ensaio realizado com um tempo de reacção de 180 minutos formou-se maior quantidade de compostos aromáticos, que têm viscosidade mais baixa, e diminuiu a quantidade de compostos com grandes cadeias de carbonos que apresentam viscosidades mais elevadas.

O óleo tratado com hidrogénio, nas condições de pressão e temperatura utilizadas, foi eficientemente desoxigenado a 400°C, sendo maioritariamente constituído por hidrocarbonetos e apresenta um Poder Calorífico Inferior semelhante ao do gasóleo. No entanto, não possui a composição e a viscosidade cinemática exigidas para a sua utilização como um biocombustível substituto do gasóleo. O elevado teor em compostos aromáticos e consequentemente a baixa viscosidade que este líquido apresenta, não se encontram dentro dos valores estabelecidos pela norma EN 590 (11% (m/m) e 2,0-4,5 mm²/s), pelo que a eventual utilização deste produto como substituto do gasóleo carece de estudos complementares.

7. TRABALHO FUTURO

Apesar dos bons resultados obtidos durante o trabalho há ainda alguns aspectos que poderiam ser melhorados ou que carecem de informação complementar, os quais poderão ser alvo de estudos a realizar em trabalhos futuros. Como tal, sugere-se uma caracterização mais alargada dos líquidos obtidos por hidrogenação de óleos vegetais de acordo com os parâmetros definidos pela norma EN 590, de modo a definir quais as principais condicionantes à utilização destes produtos como combustíveis em substituição do gasóleo.

Também se sugere o estudo de outros catalisadores que permitam não só assegurar elevadas conversões em hidrocarbonetos, mas que conduzam à formação de hidrocarbonetos com a composição adequada para que o produto líquido possa ser utilizado como combustível líquido em substituição do gasóleo, apresentado as características físico-químicas definidas pela norma EN 590.

Os valores de pressão inicial de hidrogénio, apesar de terem potenciado a desoxigenação dos triglicéridos, não permitiram a saturação de todas as ligações duplas, promovendo a formação de compostos aromáticos. Pelo que se sugere a utilização de valores mais elevados para a pressão inicial de hidrogénio, a fim de determinar qual o efeito deste parâmetro para o reactor utilizado.

Como já foi referido no decorrer deste trabalho, os resultados obtidos foram condicionados pela utilização de um reactor cuja operação não permitia uma eficiente difusão do hidrogénio no óleo. Pelo que se sugere a utilização de um outro modelo de reactor que permita uma melhor contacto entre os reagentes, hidrogénio e óleo vegetal de forma a diminuir os problemas difusionais que parece terem existido nos ensaios realizados.

Por outro lado, observou-se que a temperaturas elevadas existiam maior quantidade de hidrocarbonetos com cadeias curtas, devido à quebra das ligações entre carbonos dos hidrocarbonetos de maior massa molecular, sendo este efeito potenciado por tempos de reacção mais elevados. Estes, embora aumentassem a conversão em hidrocarbonetos, também promoviam a conversão de hidrocarbonetos com maior número de átomos de carbono noutros com menor massa molecular, pelo que se sugere a utilização de um reactor com tipologia diferente, que permita um melhor contacto entre os reagentes, mas que permita igualmente

criar condições que não favoreçam a quebra de ligações químicas e a consequente formação de hidrocarbonetos com menor número de átomos de carbono.

A fim de se compreender melhor os mecanismos reaccionais que ocorrem durante o processo de hidrogenação do óleo vegetal, sugere-se ainda que sejam realizados estudos cinéticos, que permitam determinar velocidades de reacção e energias de activação, a fim de identificar a importância relativa das várias reacções que ocorrem durante o processo de hidrogenação e o seu consequente efeito na composição e nas propriedades dos produtos líquidos obtidos.

8. BIBLIOGRAFIA

Aatola, H. Larmi, M., Sarjavaara T., (2008). Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel : Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine, Helsinki.

Arena, B., Holmgren, J., Marinangeli, R., Marker, T., McCall, M., Petri, J., Czernik, S., Elliot, D. e Shonnard, D. (2006). *Opportunities for Biorenewables in Petroleum Refineries* (Artigo apresentado no Rio Oil & Gas Expo and Conference, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás). Disponível em: <http://www.uop.com/objects/opportunitiesrenewablespetroleumrefineries.pdf> [consultado em Setembro de 2010]

Baer, P., Athanasiou, T., Kartha, S., (2009). A 350 ppm Emergency Pathway. Greenhouse Development Rights, pp.1-12.

Comissão Europeia (2010). Plano Nacional de Acção para as Energias Renováveis ao Abrigo da Directiva 2009/28/CE, pp.1-144.

Craig, W.K., Soveran, D.W., (1989). *Production of Hydrocarbons With a Relatively High Cetane Rating*. Patente: US-4992605, pp.1-12.

da Rocha Filho, G.N., Brodzki, D., Djega-Mariadassou, G. (1993). Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel* **72** (4), 543–549.

Dindi, H., Sengupta, S.K., Gonzon, A.F., (2008). *Catalytic Process for Converting Renewable Resources into paraffins for Use as Diesel Blending Stocks*, Patente: US-2008/0308457 A1. pp.1-9.

Ecofys, (2004) *Bioenergia - Manual sobre Tecnologias, Projecto e Instalação*, Programa ALTENER, Janeiro 2004, 242 páginas

EIA - Independent Statistics and Analysis, (2008). Country Energy Profiles - Proved reserves. Disponível em: <http://tonto.eia.doe.gov/country/index.cfm?view=reserves> [Consultado em Setembro de 2010]

Garraín, D., (2010). Renewable Diesel Fuel from Processing of Vegetable Oil in Hydrotreatment Units: Theoretical Compliance with European Directive 2009/28/EC and Ongoing Projects in Spain. *Smart Grid and Renewable Energy*, **01(02)**, 70-73.

Gerpen, J. Van, Shanks, B., Pruszko, RD. Clements, Knothe, G. (2004). Biodiesel Analytical methods; National Renewable Energy Laboratory. NREL. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36240.pdf> [consultado em Setembro de 2010]

Guzman, A. Torres, J., Prada, L., Nunez M., (2010). Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. *Catalysis Today*. (Article in Press).

Hodge, C., (2006). Chemistry and Emmissions of NExBTL®. Presented for US Davis, Carb & CEC Meeting. Disponível em http://bioenergy.ucdavis.edu/downloads/Neste_NExBTL_Enviro_Benefits_of_paraffins.pdf [Consultado em Setembro de 2010]

Huber, G.W., O'Connor, P., Corma, A., (2007). Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A: General*, **329**, 120-129.

IP 59 – Density and Relative Density, IP Standards for Petroleum and its Products, The Institute of Petroleum, London, John Wiley and Sons, Volume 1, 1989

Kalnes, T., Marker, T., 2008. Green Diesel and Biodiesel A Technoeconomic and Life Cycle Comparison. , pp.1-24. Disponível em: http://www.uop.com/renewables/Presentations/Green_Gasóleo_AFTC_Kalnes_rev2.pdf. [Consultado em Setembro de 2010]

Kalnes, T.N., Koers K., Marker T, Shonnard D. (2009). A Technoeconomic and Environmental Life Cycle Comparison of Green Diesel to Biodiesel and Syngasóleo. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **28(1)**, 111-120.

Knothe, G., 2010. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**, 364-373.

Kubicka, D., Kaluza, L., (2010). Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A : General*, **372**, 199-208.

Ledford, H. (2006). Liquid fuel synthesis: Making it up as you go along. *Nature*, **444**, 677–678.

Lourenço M., Januário M., (2008) Culturas Energéticas e Desenvolvimento Rural. Universidade de Évora, pp 301-321. Disponível em: www.ela.uevora.pt/download/ela_politicas_tecnologias_02.pdf [Consultado em Setembro de 2010]

Meher, L.C., Sagar, D., Vidya, Naik, S.N., (2004). *Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review*; Center for Rural Development and Technology, Indian Institute of Technology Delhi, India

Metz B., Davidson O.R., Bosch P.R., Dave R., Meyer L.A. (eds) (2007) *Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

Mikulec, J., Cvengrons J., Joríková L. (2010). Second generation diesel fuel from renewable sources. *Journal of Cleaner Production*, **19** (9), 917-926

Neste Oil Corporation (2007), *Neste Oil inaugurates new diesel line and biodiesel plant at Porvoo*. [em linha] Disponível em: <http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,540,1259,1260,7439,8400> [consultado em Setembro de 2009]

Parlamento Europeu, (2009) De que tipo de energia precisamos?, Disponível em: <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?language=PT&type=IMPRESS&reference=20090316STO5183> [consultado em Setembro de 2010]

Pinto, Maria de Filomena (1996), *Produção de hidrocarbonetos por liquefacção catalítica de carvão sobre pressão*, Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa 1996

Prelhaz, J., (2009). *Análise ambiental do processo de hidrogenação e isomerização de óleos vegetais para a produção de “green diesel”*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Energia e Bioenergia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa 2009

Rantanen L., Linnaila R., Aakko P., Harju T. (2005) *NexBTL – biodiesel fuel of the second generation*. In: SAE technical paper series 2005-01-3771.

Rei, Paulo Alexandre (2007), *Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do Biodiesel*, dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa 2007

SEPI, M., 2010. Parecer do Comité Económico e Social Europeu sobre o "Relatório sobre os Progressos em Energias Renováveis: Relatório da Comissão em conformidade com o artigo 3.º

da Directiva 2001/77/CE e o nº 2. do artigo 4.º da Directiva 2003/30/CE". Journal Oficial da União Europeia, C 128, pp.136-141.

Shapouri, H., Sheehan, J., Camobreco, V., Duffield, J. Graboski, M. NREL (1998)., National Renewable Energy Laboratory. *An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles*, NREL/TP-580-24772 National Renewable Energy Laboratory. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24772.pdf> [consultado em Setembro de 2010]

Sheehan, J. NREL,. (2006). *Biodiesel and Other Renewable Diesel Fuels*, NREL/FS-510-40419 National Renewable Energy Laboratory. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs> [consultado em Setembro de 2009]

Simacek, P. Kubicka, D., Sebor, G., Pospisil, M., (2009). Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. *Fuel*, **88**, 456-460.

Simáček, P., Kubicka, D., (2009). Hydrocracking of petroleum vacuum distillate containing rapeseed oil: Evaluation of Diesel Fuel. *Fuel*, (Article in Press).

Smejkal, Q., Smejkalová, L., Kubicka, D., (2009). Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, **146**, 155-160.

Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller , (eds.) (2007), *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

Strege, J., Oster, B. Pansegrau, P., Wocken, C., Aulich, T., (2010). Process for the Conversion os Renewable Oils to Liquid Transportation Fuels. Patente: US2010/0113848 A1, pp.1-7.

Svanstrom, M., Persson S., Froling M., Svanstrom M., (2010). Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and Jatropha. *Journal of Cleaner Production*, (Article in Press), 1-9.

UOP, 2007. UOP/Eni Ecofining™ Solutions for Green Diesel Fuel. Disponível em: <http://www.uop.com/renewables/10010.html>. [Consultado em Setembro de 2010]

Viger, Josep Arnaldos. (2004), Manual de ingeniería básica para la prevención y extinción de incendios forestales, Mundi-Prensa Libros, 414 páginas

ANEXOS I – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO DURANTE OS ENSAIOS

ENSAIOS REALIZADOS SEM CATALISADOR

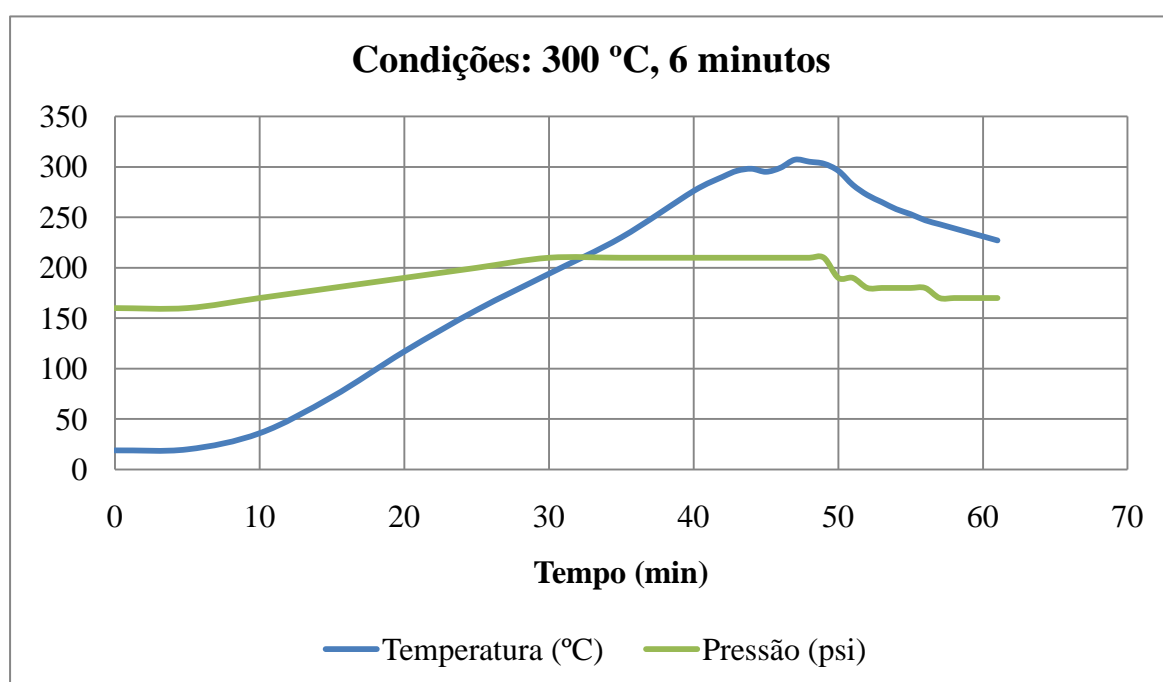


Figura AI. 1 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 300°C com um tempo de reacção de 6 minutos na ausência de catalisador.

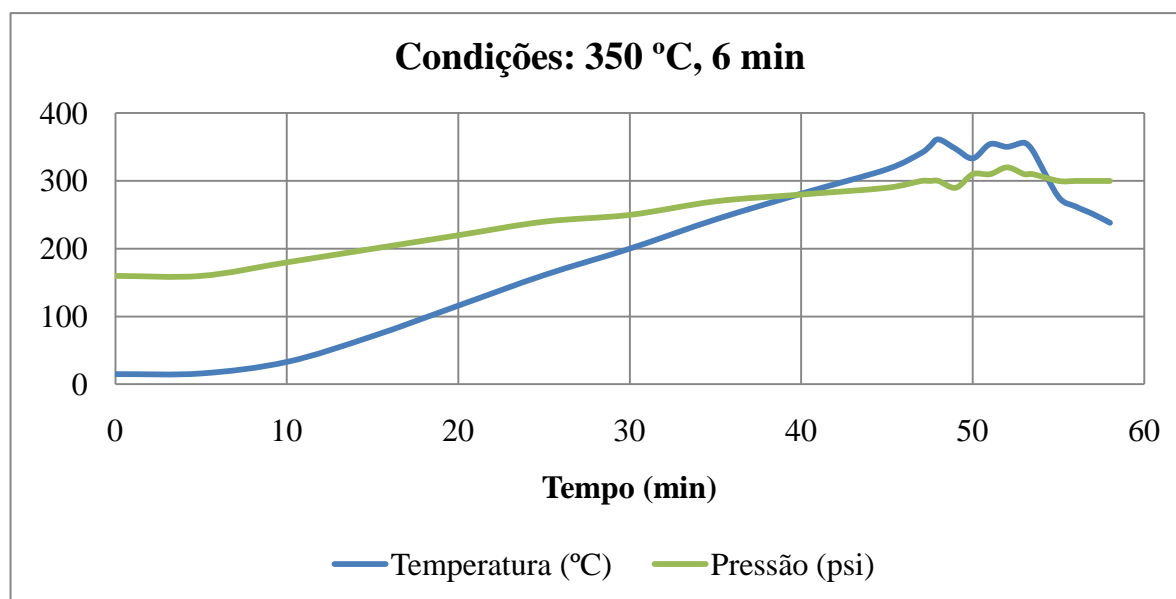


Figura AI. 2 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 350°C com um tempo de reacção de 6 minutos na ausência de catalisador.

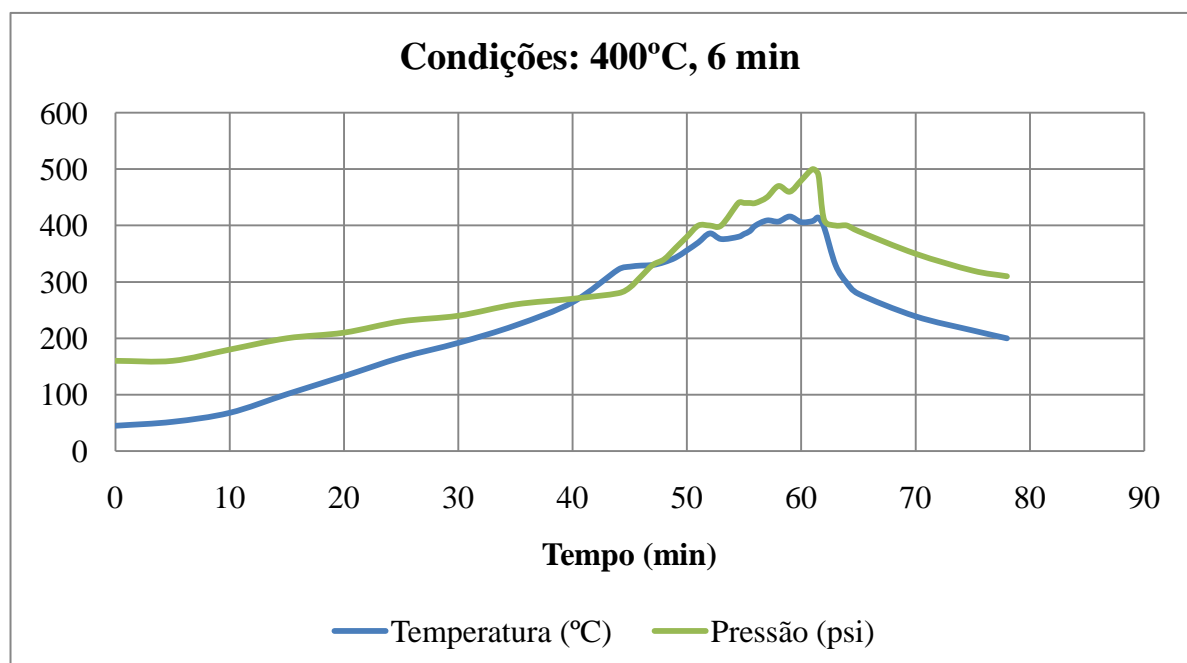


Figura AI. 3 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 400°C com um tempo de reacção de 6 minutos na ausência de catalisador.

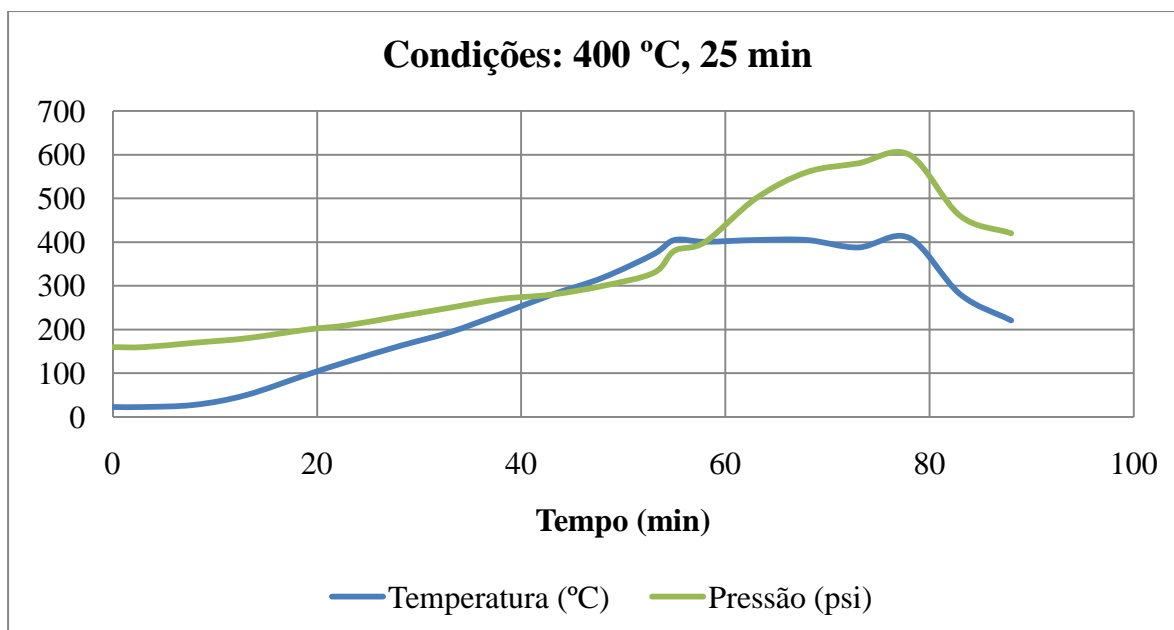


Figura AI. 4 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 400°C com um tempo de reacção de 25 minutos na ausência de catalisador.

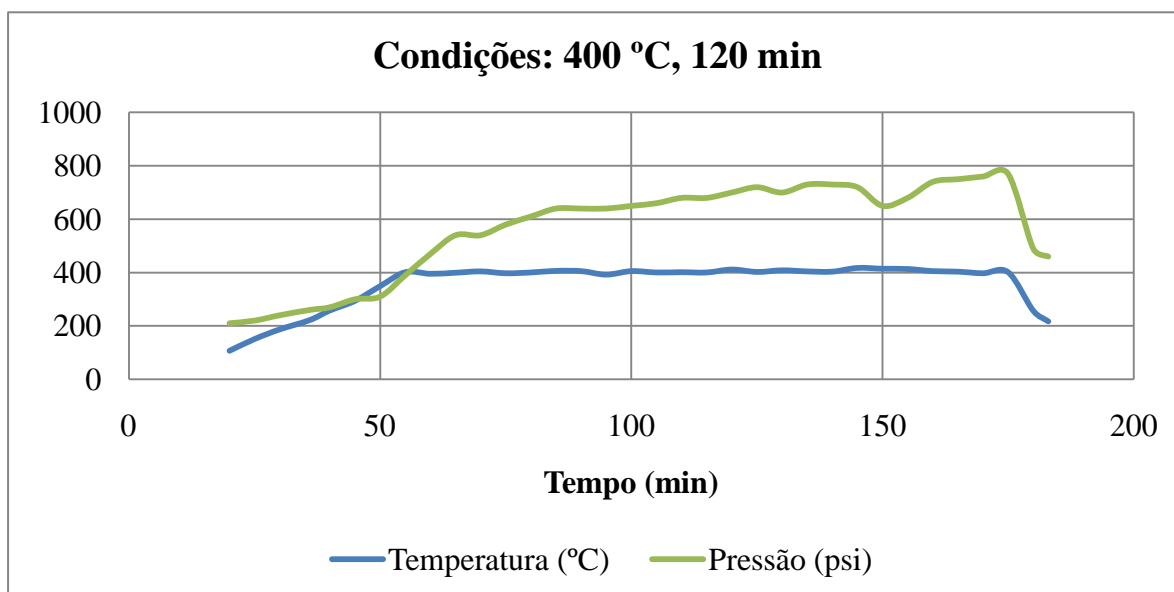


Figura AI. 5 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 400°C com um tempo de reacção de 120 minutos na ausência de catalisador.

ENSAIOS REALIZADOS COM CATALISADOR

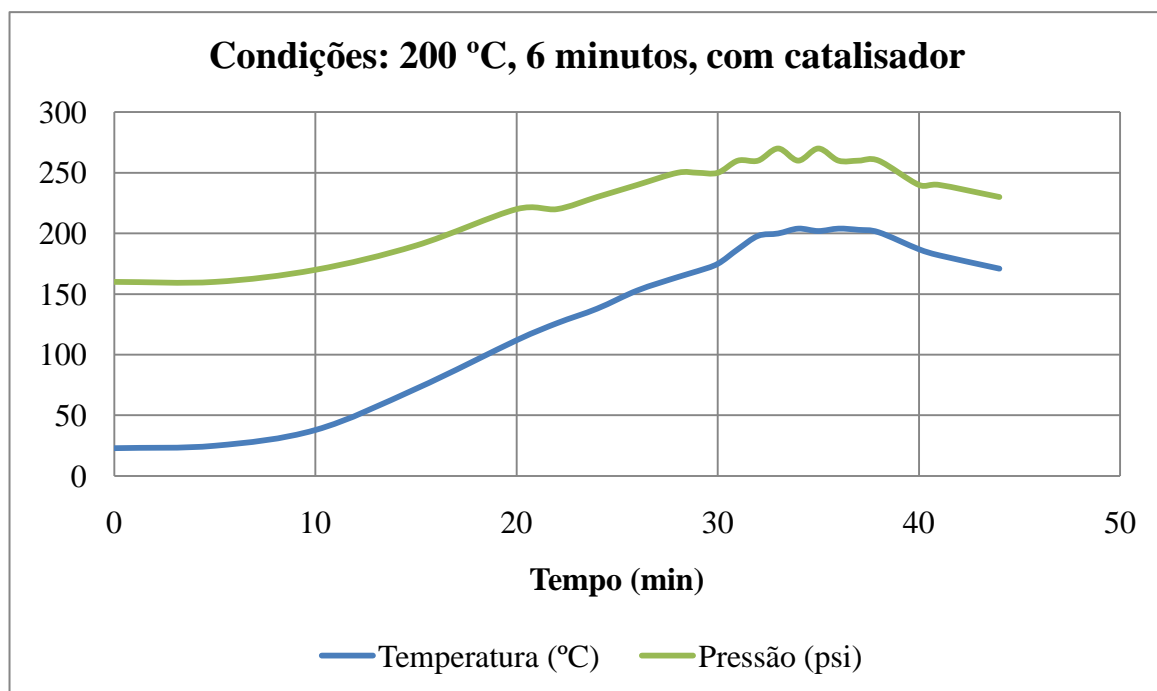


Figura AI. 6 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 200°C com um tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.

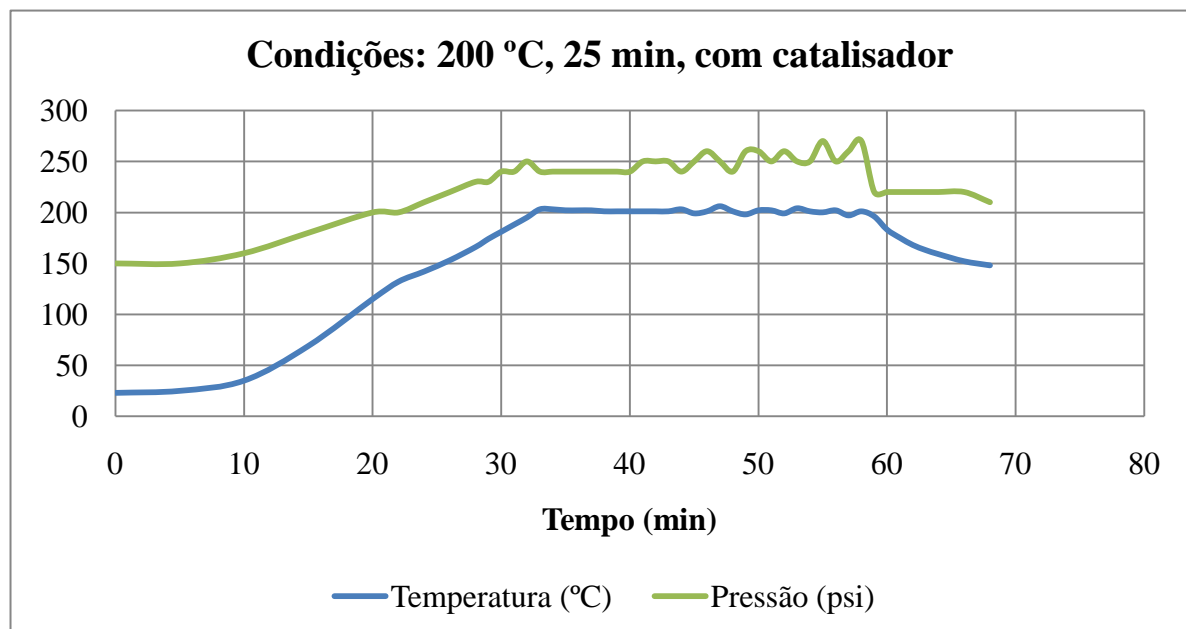


Figura AI. 7 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 200°C com um tempo de reacção de 25 minutos na presença de catalisador.

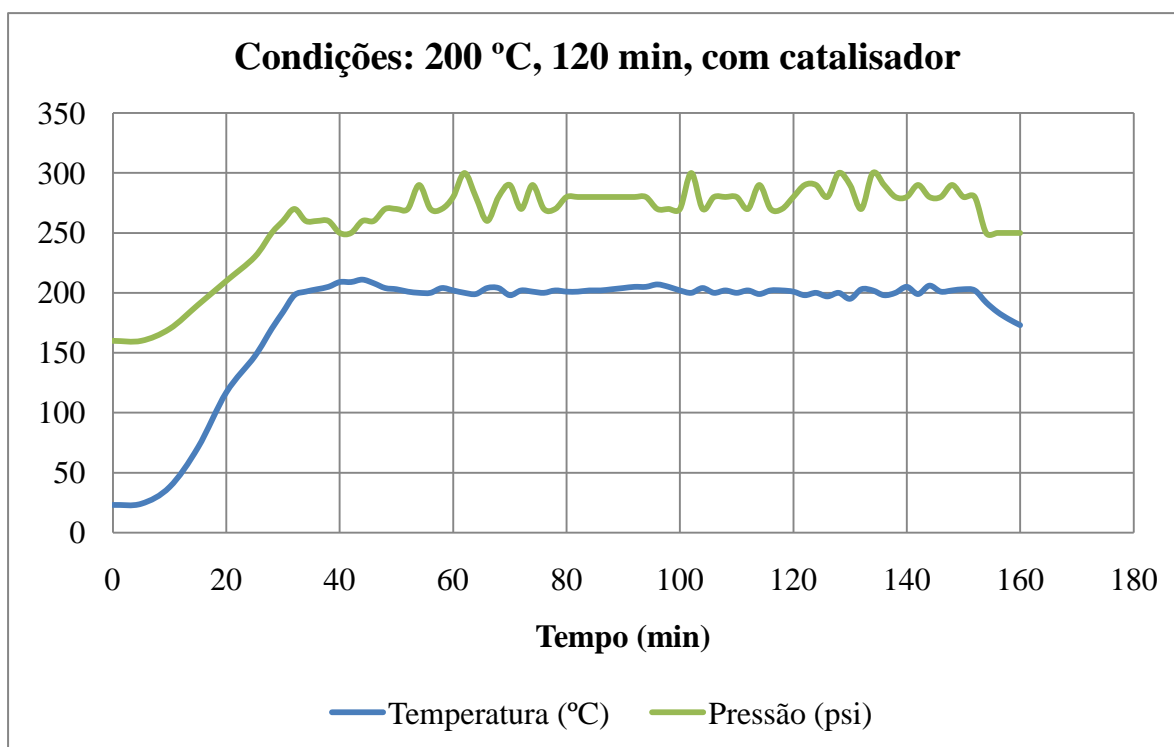


Figura AI. 8 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 200°C com um tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.

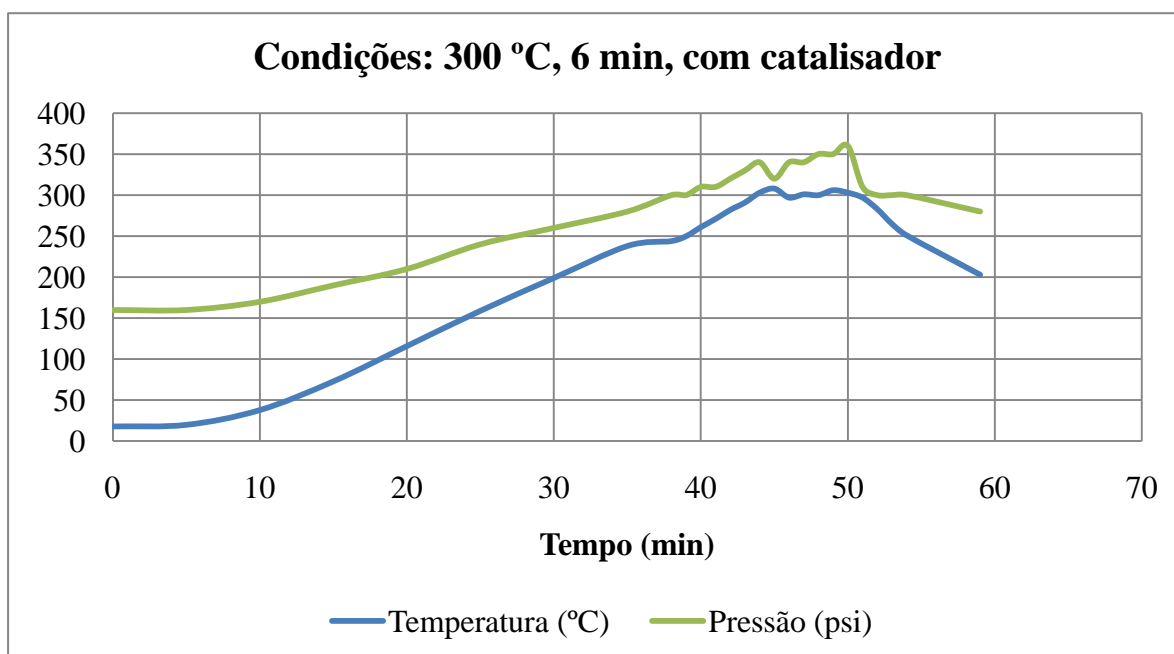


Figura AI. 9 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 300°C com um tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.

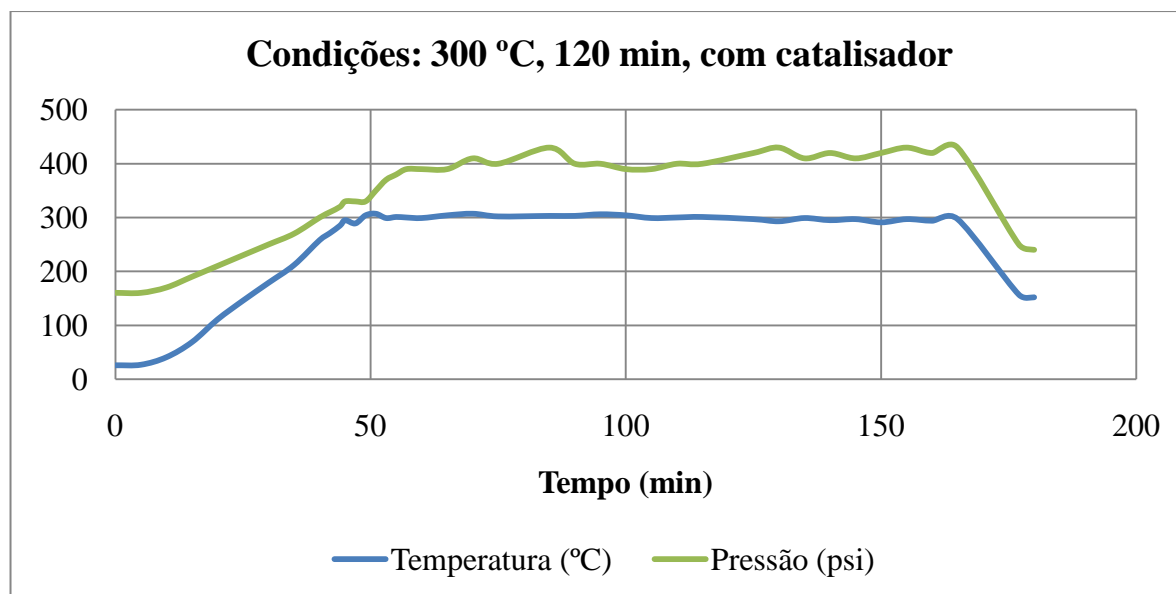


Figura AI. 10 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 300°C com um tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.

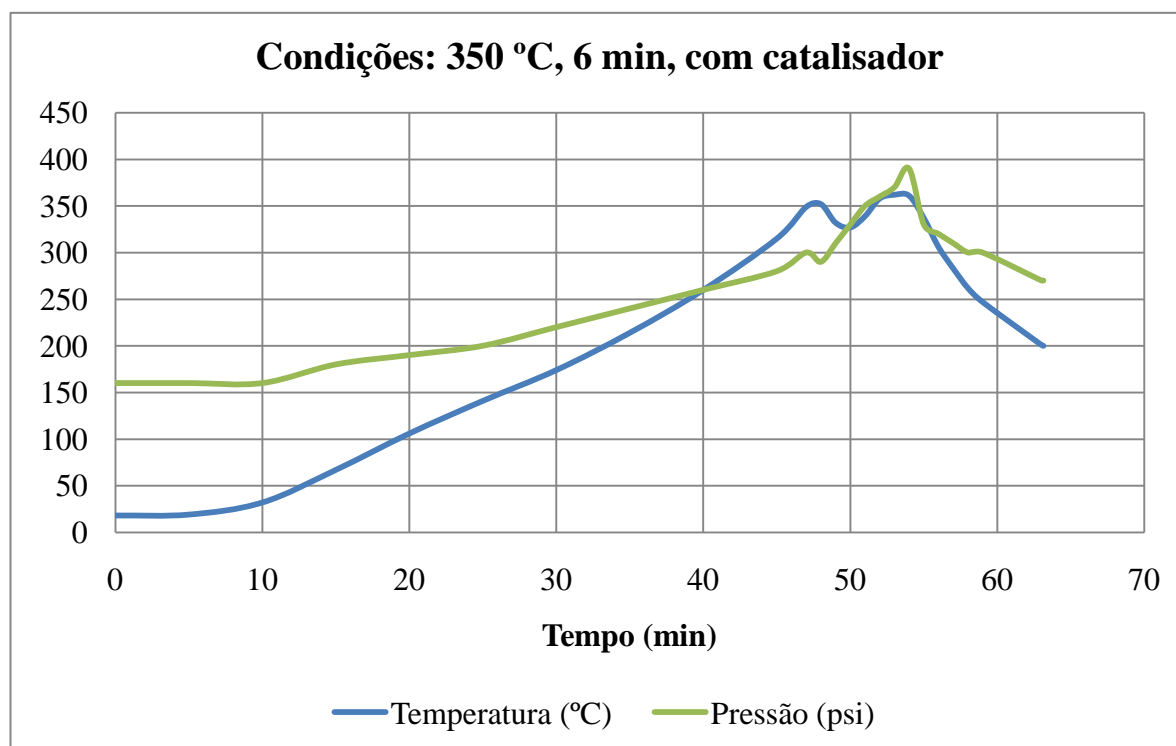


Figura AI. 11 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 350°C com um tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.

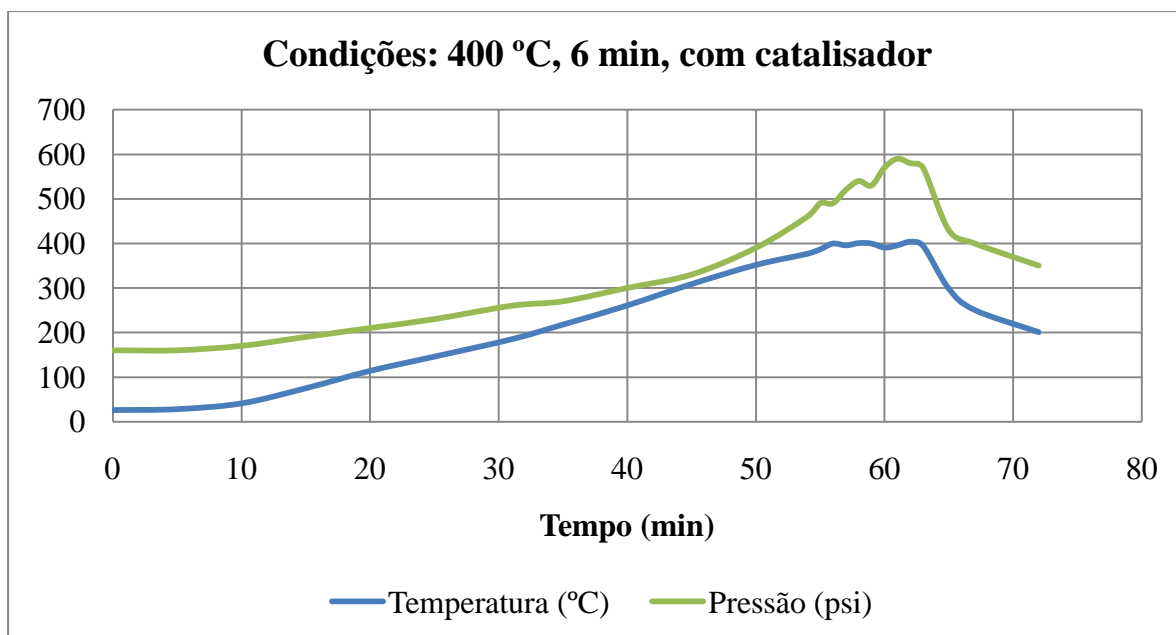


Figura AI. 12 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 400°C com um tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.

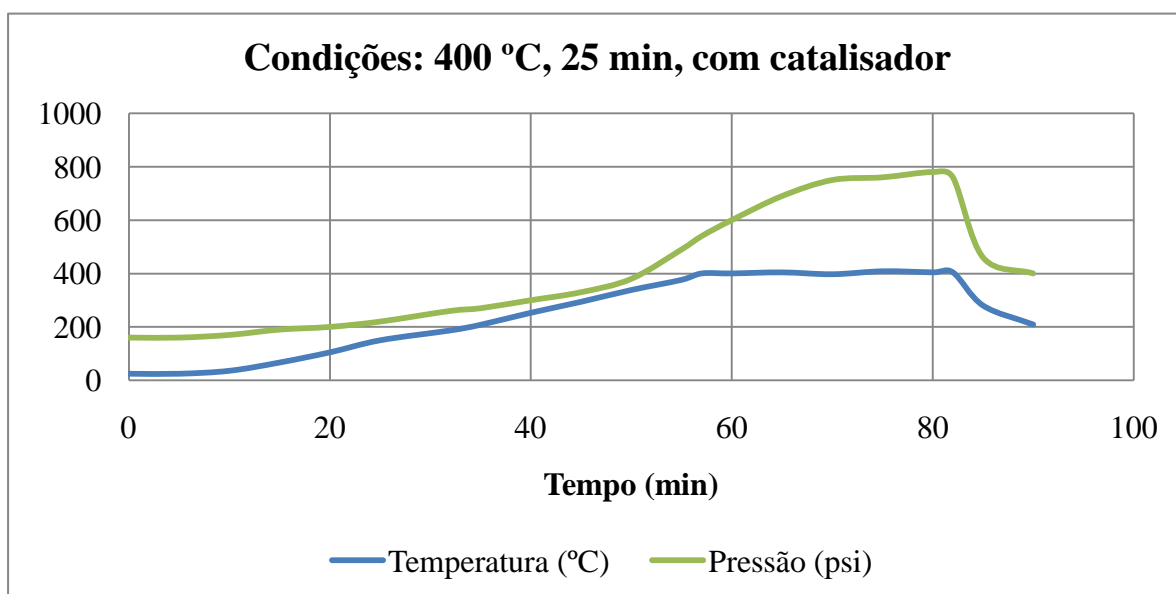


Figura AI. 13 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 400°C com um tempo de reacção de 25 minutos na presença de catalisador.

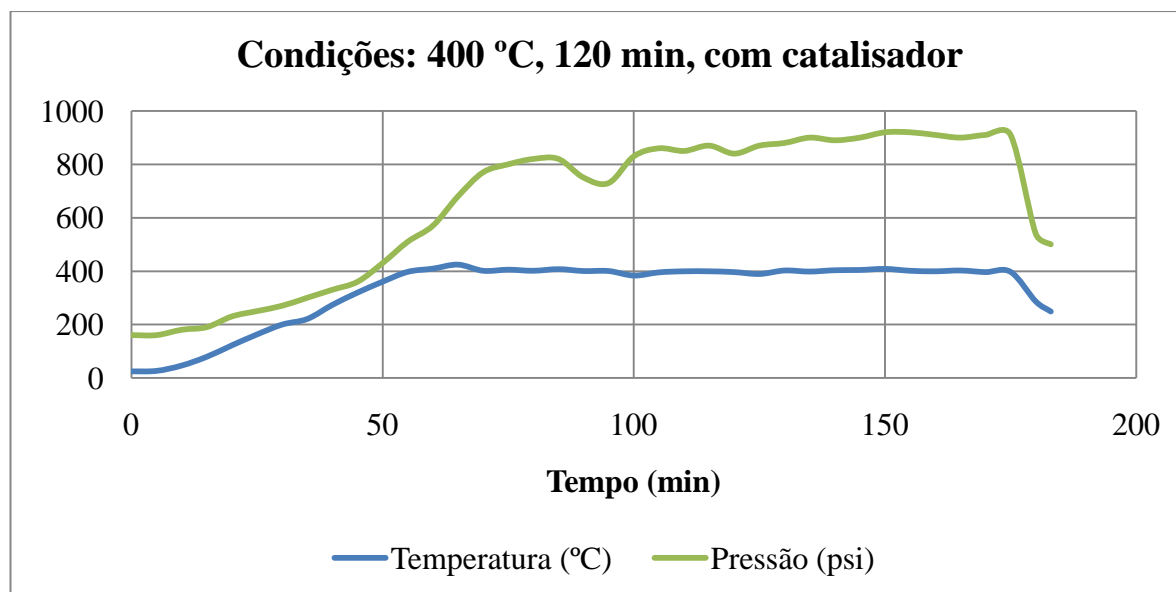


Figura AI. 14 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 400°C com um tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.

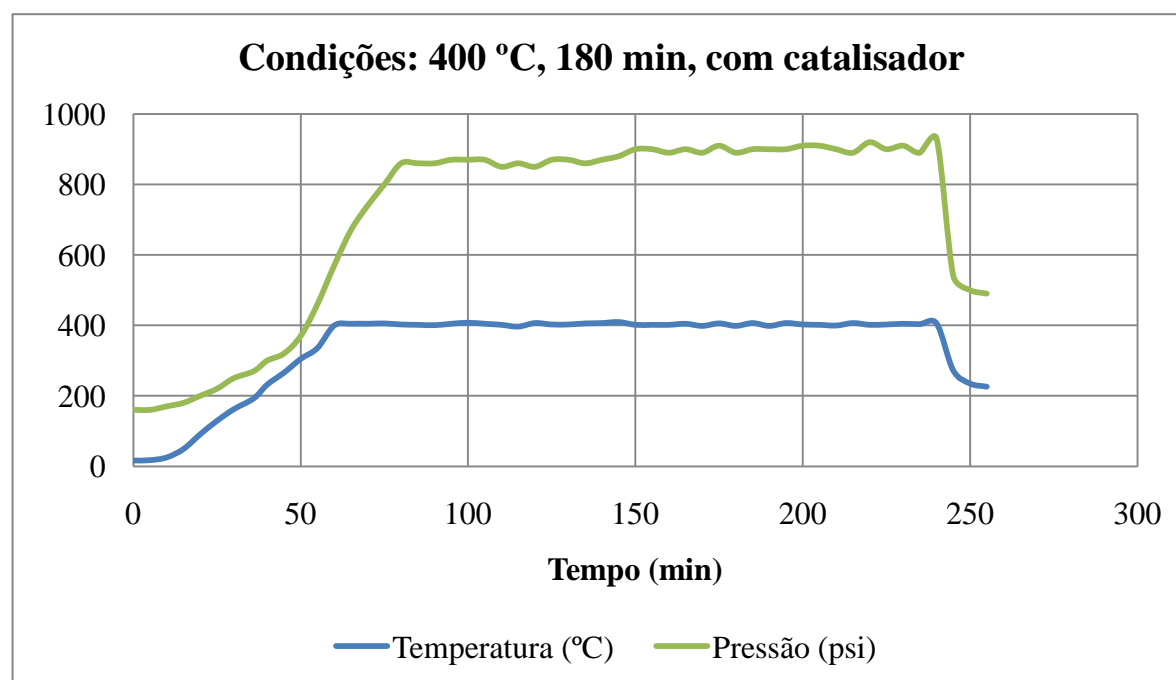


Figura AI. 15 - Evolução da pressão e da temperatura durante o ensaio efectuado a 400°C com um tempo de reacção de 180 minutos na presença de catalisador.

ANEXO II – CROMATOGRAMAS DAS FASES LÍQUIDAS ANALISADAS EM CG-FID

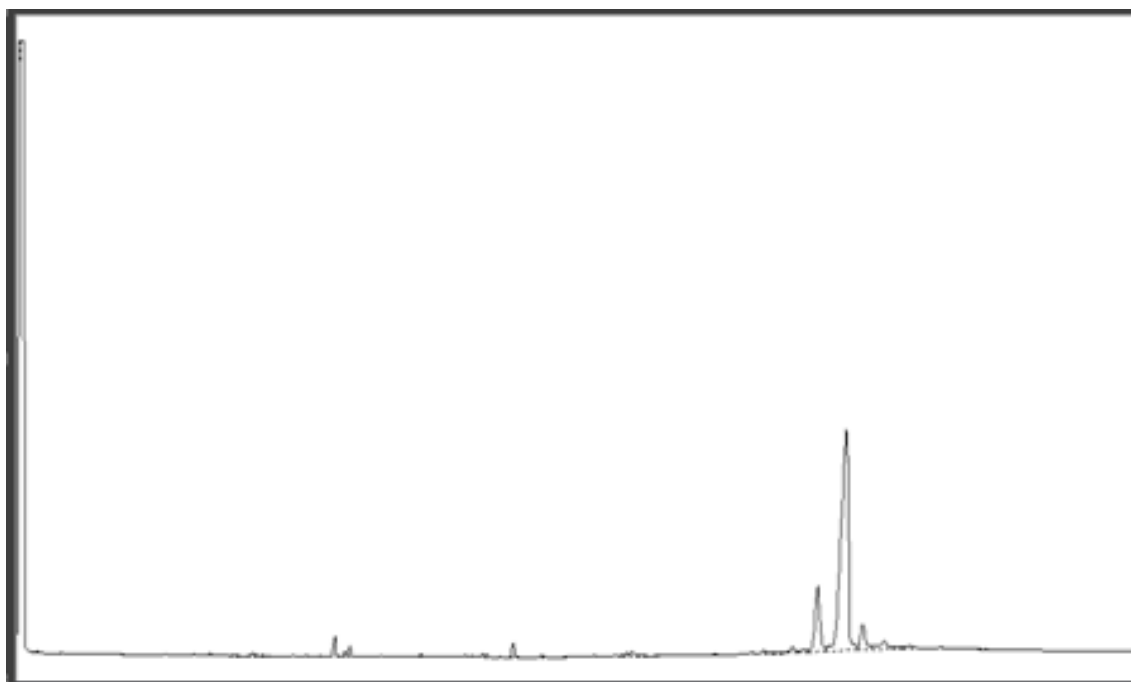


Figura AII. 1 - Cromatograma do óleo de colza.

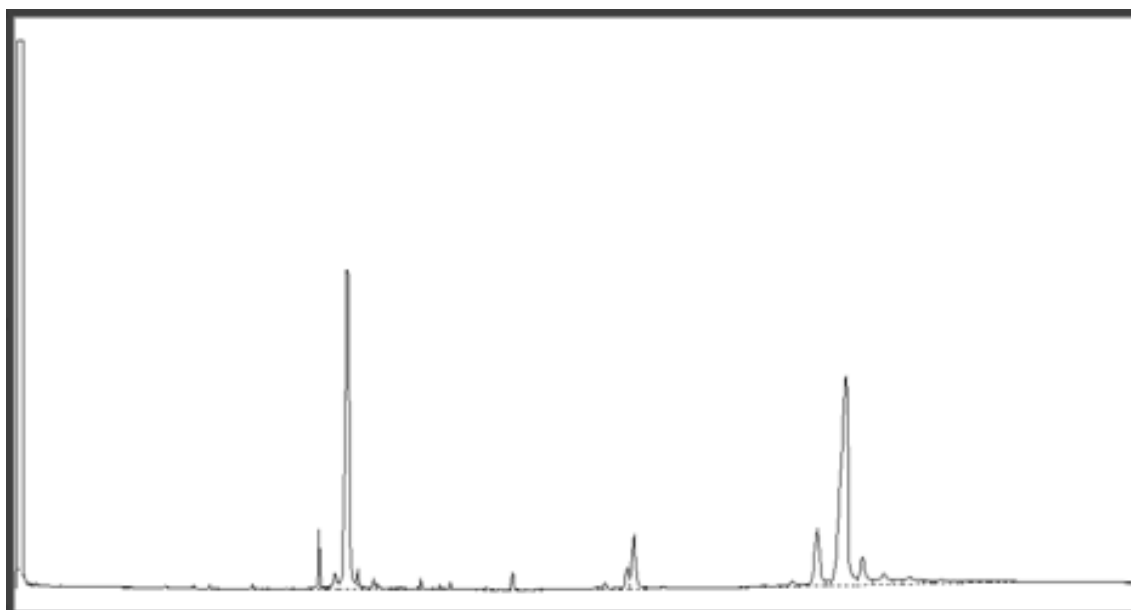


Figura AII. 2 – Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 200 °C, com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.

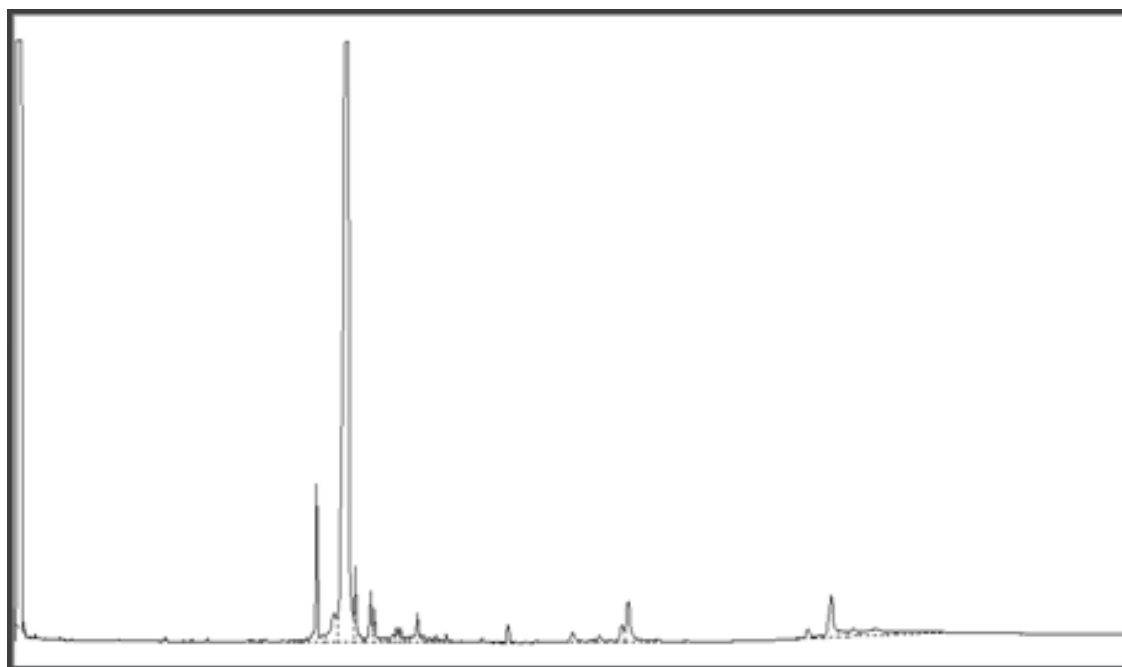


Figura AII. 3 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 200 °C, com tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.

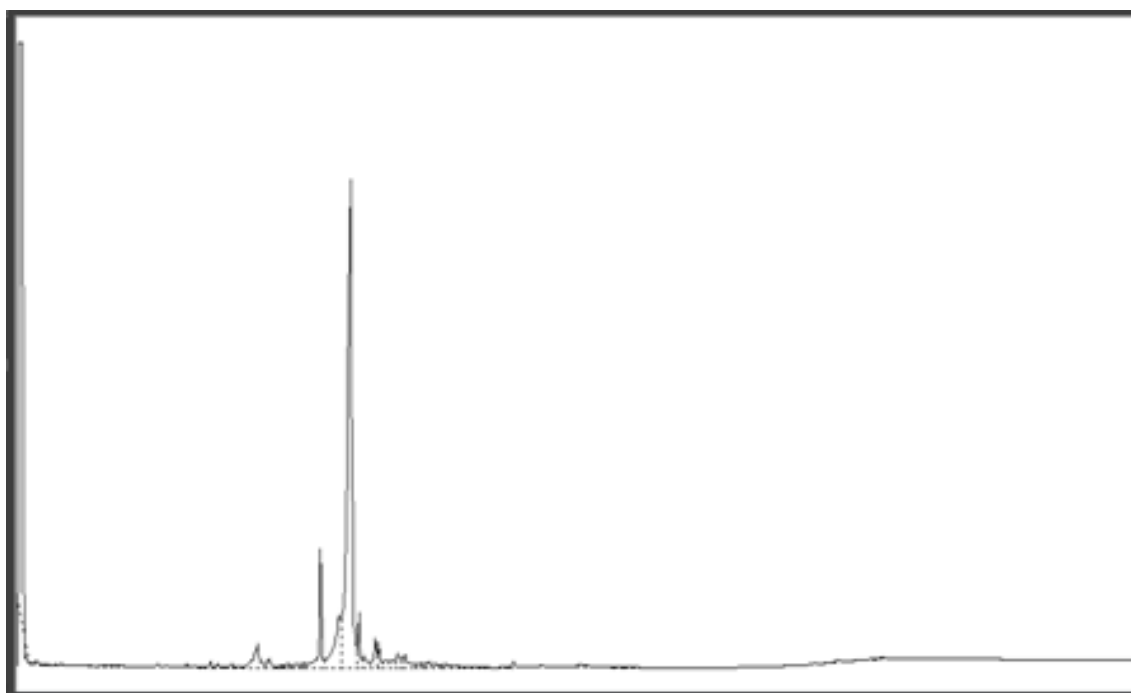


Figura AII. 4 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 300 °C, com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.

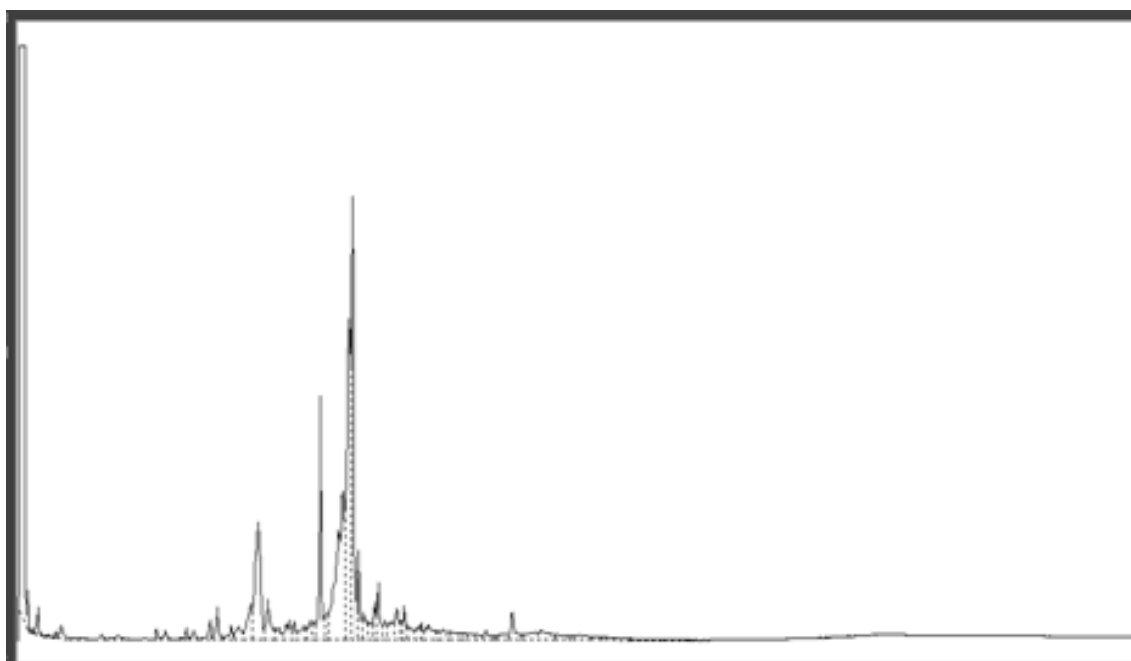


Figura AII. 5 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 300 °C, com tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.

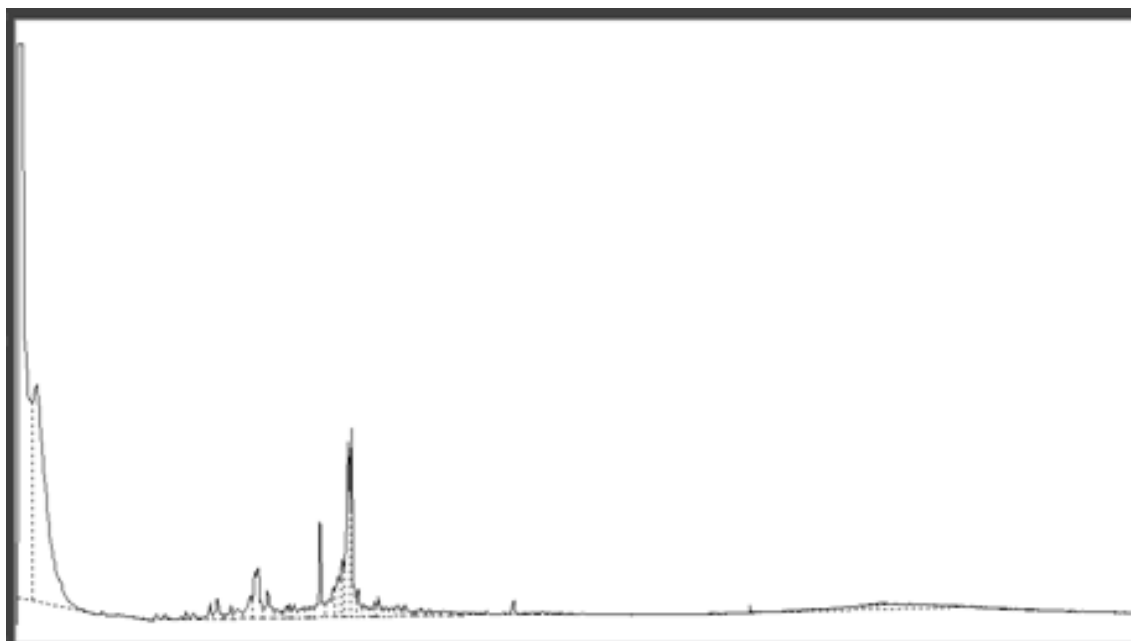


Figura AII. 6 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 350 °C, com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.

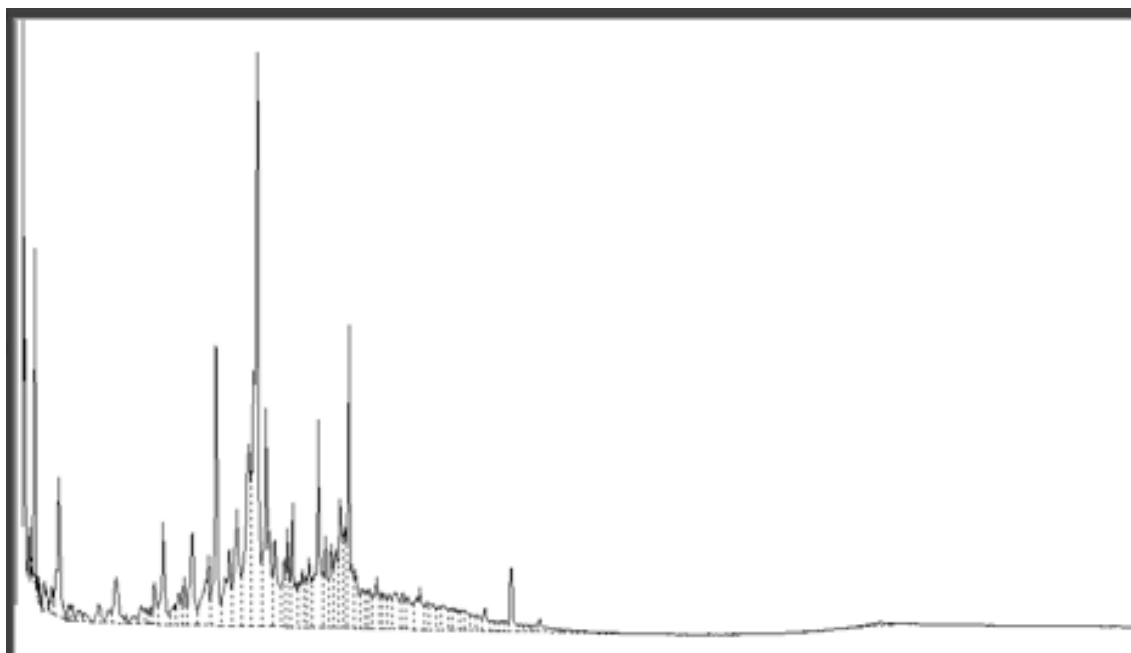


Figura AII. 7 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 6 minutos na presença de catalisador.

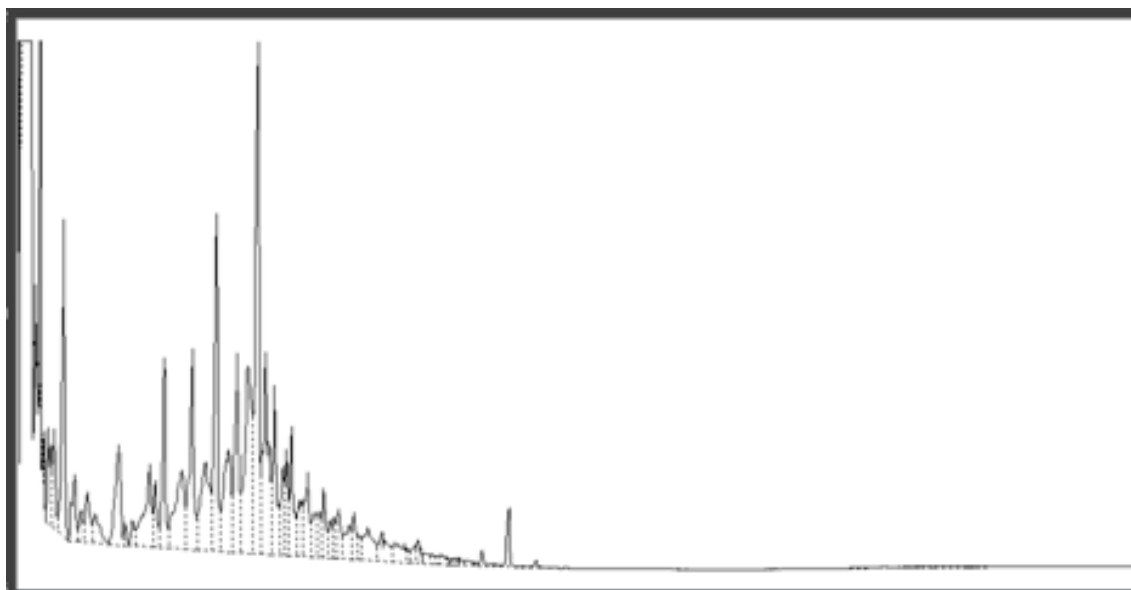


Figura AII. 8 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 25 minutos na presença de catalisador.

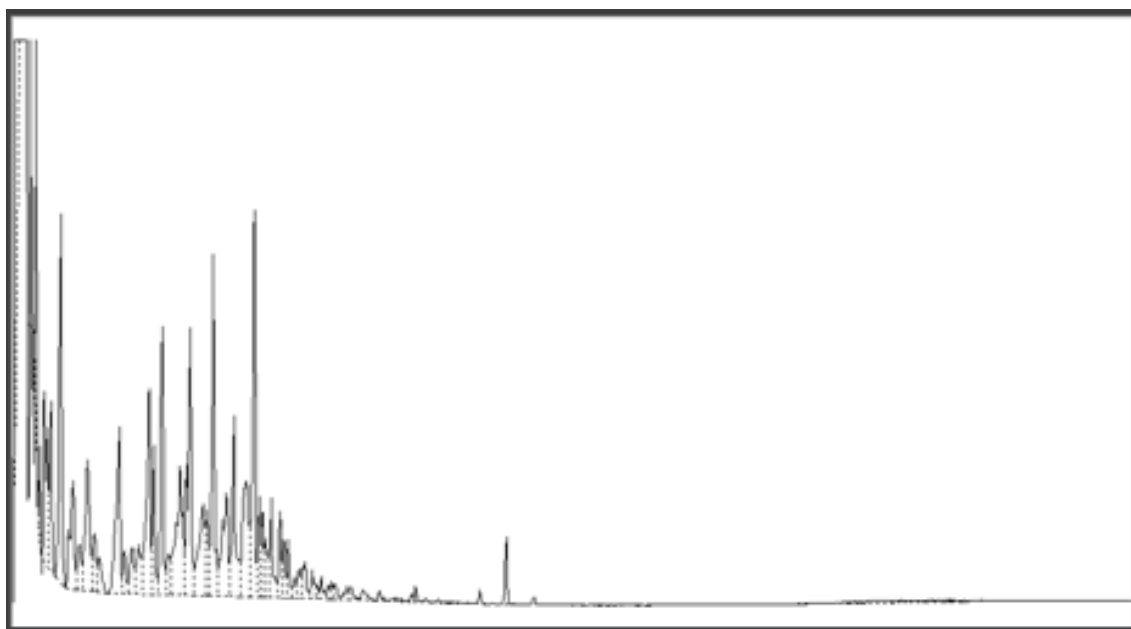


Figura AII. 9 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 120 minutos na presença de catalisador.

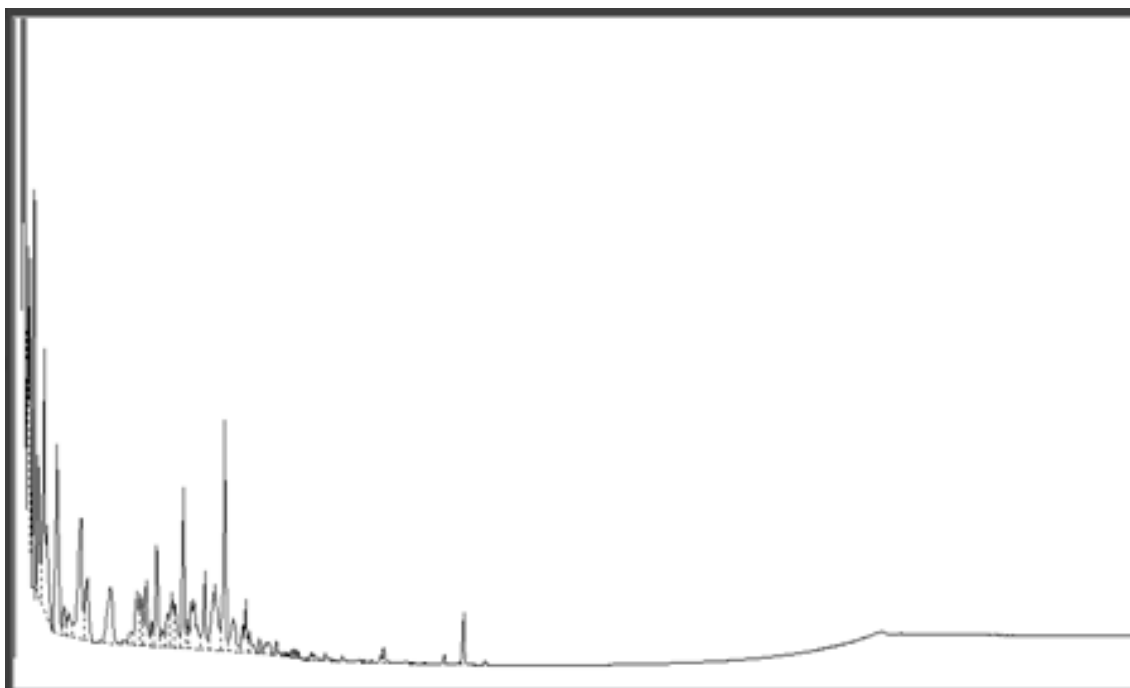


Figura AII. 10 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 180 minutos na presença de catalisador.

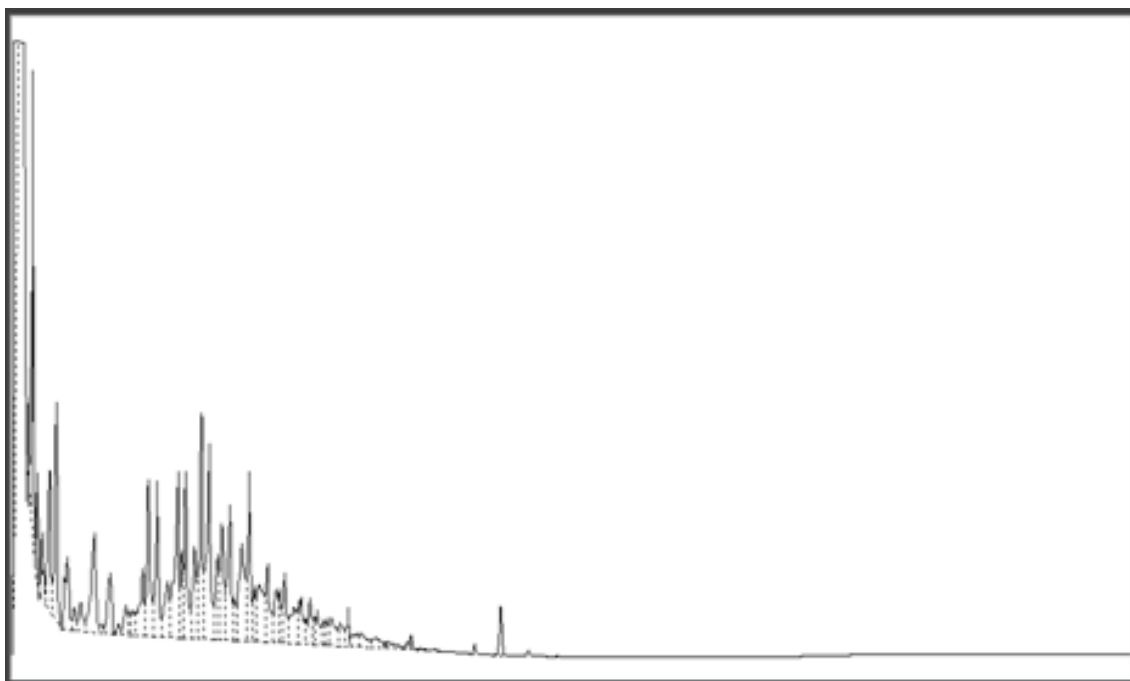


Figura AII. 11 - Cromatograma da fase líquida resultante do ensaio realizado a 400 °C, com tempo de reacção de 120 minutos na ausência de catalisador.

ANEXO III – CROMATOGRAMAS DAS FASES LÍQUIDAS ANALISADAS EM GC-MS

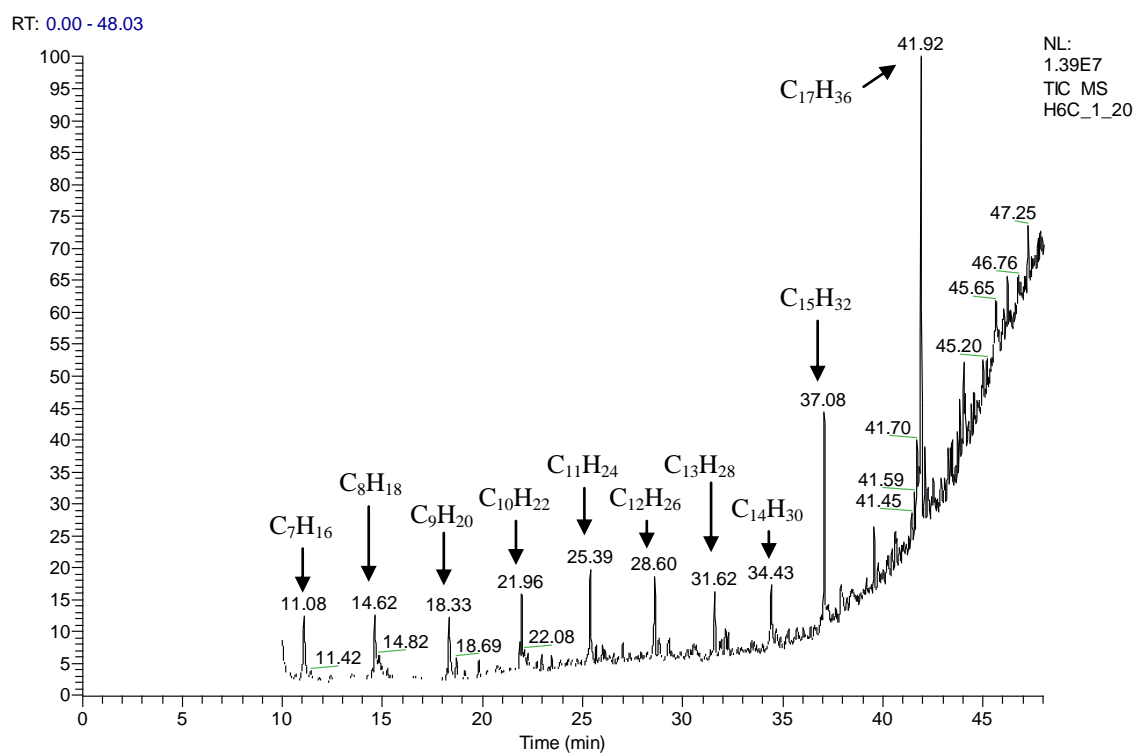


Figura AIII. 1 - Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador a 400°C, com tempo de reação de 6 minutos.

RT: 0.00 - 48.03

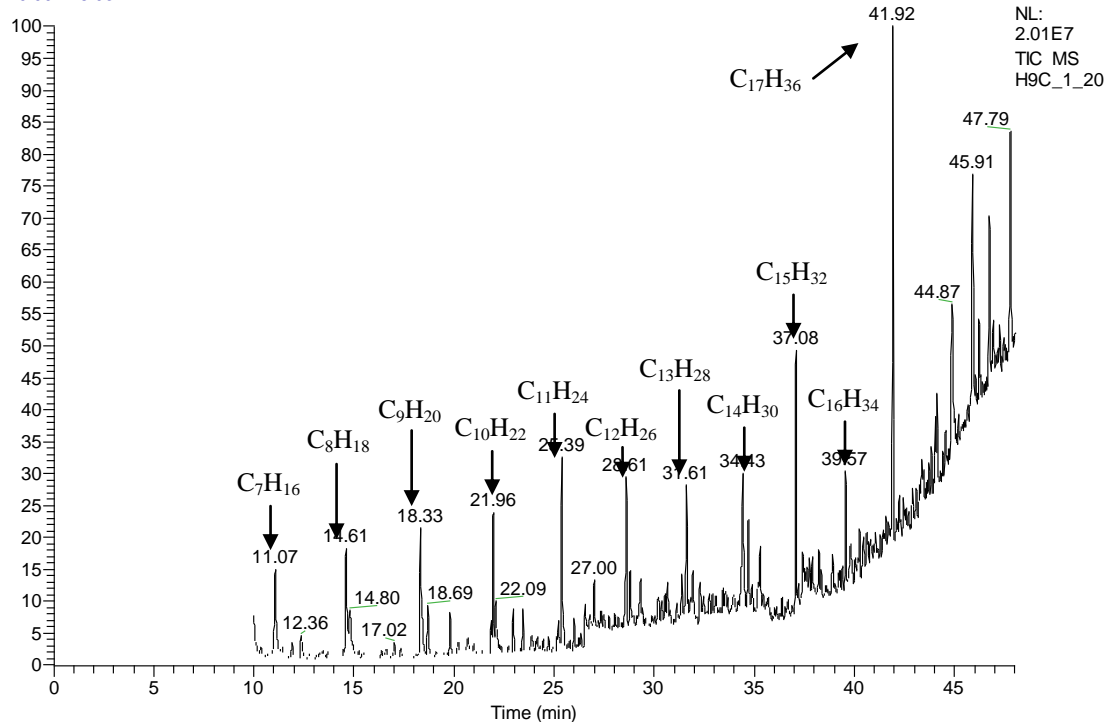


Figura AIII. 2 - Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador a 400°C, com tempo de reacção de 25 minutos.

RT: 0.00 - 48.02

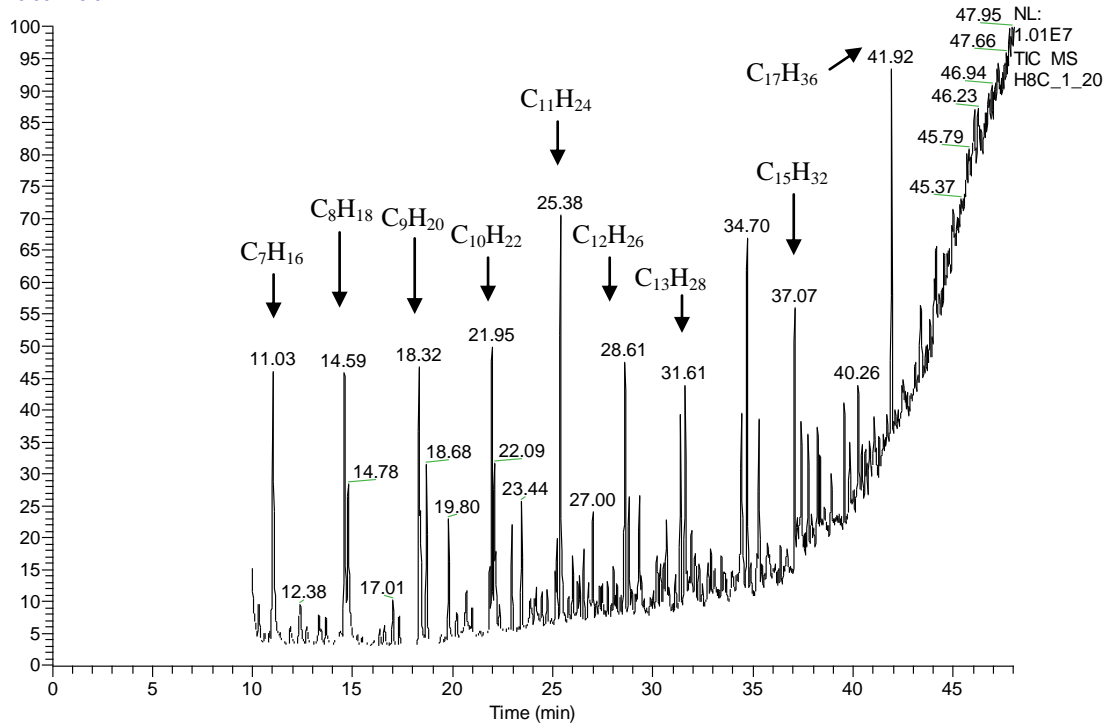


Figura AIII. 3 - Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador a 400°C, com tempo de reacção de 120 minutos.

RT: 0.06 - 48.01

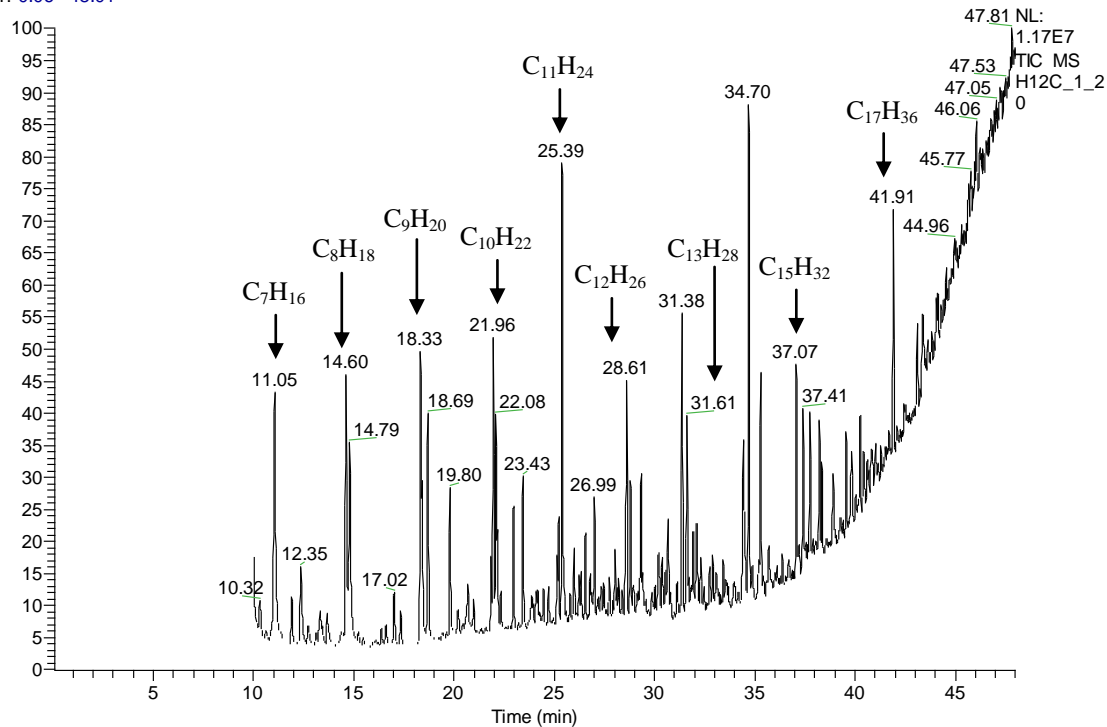


Figura AIII. 4 – Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na presença de catalisador a 400°C, com tempo de reação de 180 minutos.

RT: 0.00 - 48.01

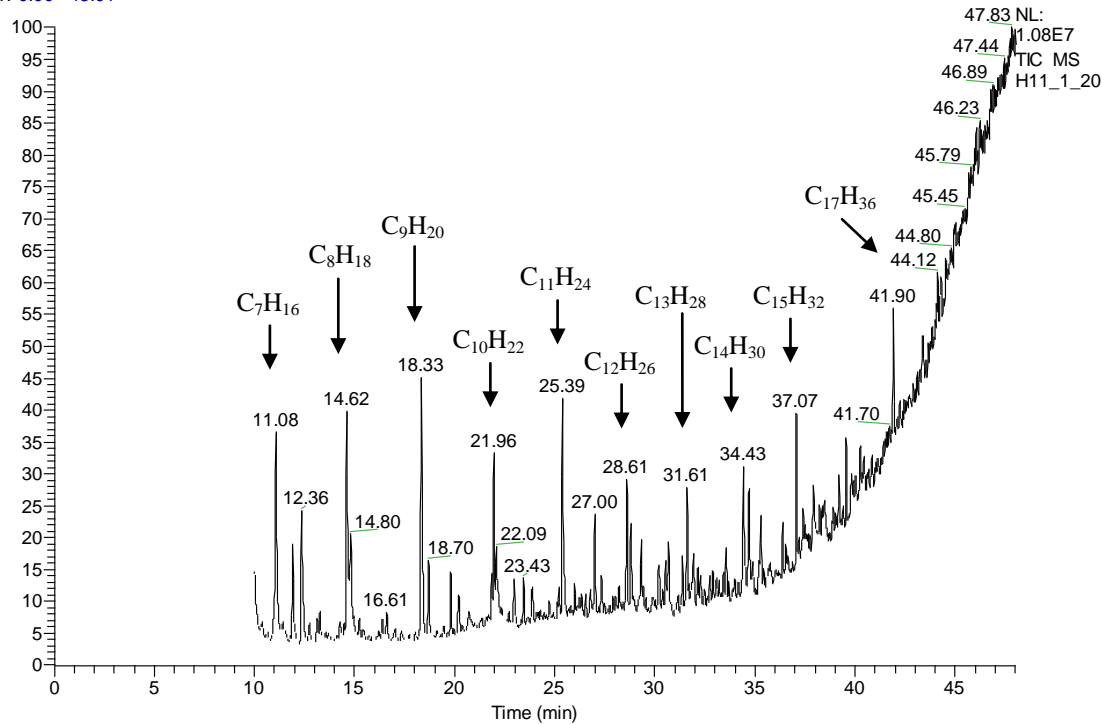


Figura AIII. 5 - Análise em GC-MS da fase líquida resultante do ensaio realizado na ausência de catalisador a 400°C, com tempo de reação de 120 minutos.